

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour l'obtention du grade de Docteur-ès-Sciences Physiques
par

Jean-Pierre HERBEUVAL

Licencié ès Sciences
Maître-Assistant à l'Institut National Polytechnique de Nancy

ETUDE PAR VOIE ULTRASONORE
DE LA COMPRESSIBILITE ADIABATIQUE
DE SYSTEMES BINAIRES

SOUTENUE LE 10 MAI 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

Président : M. J. BARRIOL
Examineurs : M. R. GUILLIEN
 M. A. HADNI
 M. M. ABIGNOLI
Invité : M. E. DIEULESAINT

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour l'obtention du grade de Docteur-ès-Sciences Physiques
par

Jean-Pierre HERBEUVAL

Licencié ès Sciences
Maître-Assistant à l'Institut National Polytechnique de Nancy

**ETUDE PAR VOIE ULTRASONORE
DE LA COMPRESSIBILITE ADIABATIQUE
DE SYSTEMES BINAIRES**

SOUTENUE LE 10 MAI 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Jury

Président : M. J. BARRIOL
Examineurs : M. R. GUILLIEN
M. A. HADNI
M. M. ABIGNOLI
Invité : M. E. DIEULESAINT



A la mémoire de ma mère

A mon père

A ma femme et à mes enfants

A tous les miens

en témoignage de reconnaissance

Ce travail a été entrepris au Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide de l'Université de Nancy I, dirigé par Monsieur le Professeur GUILLIEN.

Qu'il nous soit permis ici de lui exprimer notre profonde gratitude pour l'aide constante qu'il nous a apportée dans notre travail de recherches ainsi que dans notre carrière d'enseignant.

Que Monsieur le Professeur BARRIOL, qui nous fait l'honneur de présider notre jury de Thèse soit ici très sincèrement remercié pour l'aide efficace et bienveillante qu'il nous a constamment prodiguée dans la partie théorique de ce travail.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur HADNI avec lequel nous avons eu la chance d'être initié à la recherche scientifique et qui nous a donné la formation nécessaire pour entreprendre ce travail.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur ABIGNOLI, de l'Institut National Polytechnique de Nancy, qui dirige notre travail d'enseignement de façon à le rendre toujours plus fécond auprès des jeunes ingénieurs de l'E.N.S.E.M.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Mademoiselle Marie-Louise GAULARD, Maître-Assistant à l'Université de Nancy I, qui nous a fait profiter de sa très grande expérience des Ultrasons. Elle nous a guidé tous les jours dans nos recherches. Sa rigueur scientifique et sa vigilance éclairée nous ont bien évité des faux-pas.

Que Monsieur BOULE, Chargé de Recherches au CNRS soit assuré de notre vive reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans la partie théorique de ce travail et pour les nombreuses mesures de constantes diélectriques qu'il nous a aidé à effectuer.

Que soient également remerciés tous mes camarades
et amis tant à l'Université de NANCY I qu'à l'E.N.S.E.M.

Nous remercions également les membres de l'équipe
technique du laboratoire pour l'aide efficace qu'il nous
ont apportée dans la réalisation pratique de ce travail.

TABLE DES MATIERES

- Avant-propos	2
- Première partie :	
Etude de la propagation des ultrasons dans un milieu feuilleté	5
I - Etude expérimentale	6
A - Position du problème	6
B - Description des éprouvettes et du montage	8
Principe des mesures	8
Mesure du retard	9
II - Théorie de la propagation des Ultrasons dans un milieu feuilleté	11
III - Résultats des mesures	16
A - Absorption	16
B - Célérité	18
- Deuxième partie :	
Etude de la compressibilité adiabatique de mélanges de liquides	22
Introduction	23
I - Dispositif expérimental	24
A - Mesure de la masse volumique du mélange	25
B - Eprouvettes de mesure	26
C - Générateur d'ultrasons	28
D - Mesure du temps de traversée	30
E - Résultats expérimentaux	35
II - Application de la théorie des milieux feuilletés à certains mélanges	44
III - Etude théorique de la compressibilité adiabatique d'un mélange de deux liquides, l'un étant apolaire et non auto-associé	52
A - Mélange de deux liquides apolaires et non auto-associés	52
B - Mélanges de deux liquides dont l'un est polaire et l'autre non polaire et non auto-associé	73
- Conclusions	84
- Annexes	87
- Bibliographie	94

TABLE DES MATIERES

- Avant-propos	2
- Première partie :	
Etude de la propagation des ultrasons dans un milieu feuilleté	5
I - Etude expérimentale	6
A - Position du problème	6
B - Description des éprouvettes et du montage	8
Principe des mesures	8
Mesure du retard	9
II - Théorie de la propagation des Ultrasons dans un milieu feuilleté	11
III - Résultats des mesures	16
A - Absorption	16
B - Célérité	18
- Deuxième partie :	
Etude de la compressibilité adiabatique de mélanges de liquides	22
Introduction	23
I - Dispositif expérimental	24
A - Mesure de la masse volumique du mélange	25
B - Eprouvettes de mesure	26
C - Générateur d'ultrasons	28
D - Mesure du temps de traversée	30
E - Résultats expérimentaux	35
II - Application de la théorie des milieux feuilletés à certains mélanges	44
III - Etude théorique de la compressibilité adiabatique d'un mélange de deux liquides, l'un étant apolaire et non auto-associé	52
A - Mélange de deux liquides apolaires et non auto-associés	52
B - Mélanges de deux liquides dont l'un est polaire et l'autre non polaire et non auto-associé	73
- Conclusions	84
- Annexes	87
- Bibliographie	94

AVANT PROPOS

Depuis une quinzaine d'années, des recherches ont été effectuées au Laboratoire d'Electronique et de Physique de Solide du Professeur R. GUILLIEN sur le comportement de divers milieux traversés par une onde ultrasonore. Dans sa thèse (1) Mademoiselle M.L. GAULARD a montré qu'un milieu à structure granulaire, composé de grains d'une matière, liés entre eux par un autre matériau (un ciment par exemple) pouvait être étudié à l'aide d'un modèle mathématique plus simple, composé de feuillets alternés de chacun des deux matériaux. J.C. LÖWENSTEIN (2) a repris ces travaux pour étudier le comportement d'un milieu hétérogène composé de billes de verre ou de polystyrène immergées dans divers liquides. Il a montré que le comportement d'un tel milieu pouvait être analysé correctement soit par le modèle de KITTEL (3) soit par le modèle de M.L. GAULARD, à condition, dans les deux cas, que les billes soient petites devant la longueur d'onde ultrasonore dans le milieu considéré.

Nous avons repris ces travaux sur les milieux feuilletés et nous avons réalisé des milieux feuilletés artificiels composés de plaques d'aluminium immergées dans de l'eau distillée. Nous avons pu alors vérifier les prévisions théoriques mises en évidence sur les équations de propagation dans de tels milieux. Nous avons pu montrer que les équations de propagation n'étaient pas définies pour toute l'épaisseur des feuillets, ce qui conduit à la détermination de bandes passantes dans de tels milieux. La position de ces bandes d'absorption et des bandes passantes est pour un milieu feuilleté donné, fonction de la fréquence des ultrasons (4).

Nous avons montré également qu'à l'intérieur des bandes passantes, la célérité variait bien suivant la loi de propagation proposée. Nous avons mis au point une méthode de mesure de vitesses ultrasonores dans de tels milieux.

Le premier chapitre de ce travail a pour but de comparer les résultats théoriques et expérimentaux dans la propagation d'ondes ultrasonores, à l'intérieur de milieux feuilletés. (5)

Nous avons remarqué, que dans le cas d'un milieu feuilleté artificiel, dans lequel il n'y a pas d'interpénétration des deux composants du milieu, la compressibilité devait être nécessairement fonction linéaire de la concentration, à l'intérieur des bandes passantes. Nous avons donc essayé d'appliquer la théorie de ces milieux aux mélanges de liquides. Cette théorie simplifiée, nous a donné de bons résultats dans un certain nombre de cas. Mais dans le cas le plus général, notamment lorsqu'il y a contraction en volume lors du mélange, il nous a fallu développer une théorie moléculaire plus complète du mélange de deux liquides.

Nous avons été amenés à diviser cette étude en deux parties principales ; d'une part, l'étude des mélanges constitués de deux corps apolaires et non auto-associés, d'autre part l'étude de mélanges constitués d'un soluté polaire dans un solvant apolaire. Pour ces mélanges, un certain nombre de travaux avaient déjà été effectués dans divers laboratoires. B. JACOBSON (6) dans sa théorie de la compressibilité de solutions divise celles-ci en trois grands groupes : d'une part les solutions idéales, dans lesquelles il n'y a pas d'associations moléculaires dans la solution, les forces moléculaires entre soluté et solvant étant la moyenne des faces entre les différentes sortes de molécules. Dans ce cas, d'après JACOBSON, la compressibilité de la solution varie linéairement avec la fraction volumique et on peut alors calculer un incrément de compressibilité par unité de fraction volumique, qui est constant quelle que soit la concentration.

Dans le cas des solutions non idéales, il distingue deux cas suivant que le solvant est auto-associé ou qu'il y a des forces de liaison du type dipôle-dipôle entre soluté et solvant.

Dans ces deux cas, il conserve la notion d'incrément de compressibilité, mais cet incrément est maintenant une fonction de la concentration. Dans le cas du solvant auto-associé, il fait intervenir la diminution de la surface active interne du solvant, dûe à l'association entre ses molécules et attribue à chaque molécule un facteur de forme qui tient compte de cette diminution de surface. Dans le cas des liaisons dipolaires entre solvant et soluté, il fait intervenir dans le calcul de l'incrément de compressibilité la correction précédente, plus une correction, fonction elle aussi de la concentration et dépendant du terme d'électrostriction.

Une autre théorie a été développée par W. SCHAAFS (7) dans laquelle il introduit deux incréments atomiques, reliés à la réfraction molaire.

Nous avons essayé de relier les compressibilités adiabatiques mesurées par méthode ultrasonore aux variations de volume qui sont constatées lors du mélange de deux liquides. Reprenant en cela les travaux de P. BOULE (8), nous développons une méthode de calcul des compressibilités de mélanges de liquides non auto-associés.

Ces calculs s'appuient sur la théorie thermodynamique de P.J. FLORY (9, 10, 11) qui permet de calculer l'énergie interne d'un mélange binaire à partir des énergies de London, de DEBYE et de LENNARD-JONES. On peut aussi relier la compressibilité adiabatique du mélange aux valeurs mesurées du moment dipolaire et de la permittivité diélectrique (12)(13)

Les calculs développés par Monsieur le Professeur BARRIOL du Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de NANCY I, nous ont puissamment aidés dans cette étude.

Nous avons pu en particulier relier les exposants du terme répulsif de LENNARD-JONES en $(\frac{V}{V_0})^r$ à la compressibilité des corps étudiés et nous proposons un classement de ces exposants suivant la nature du liquide considéré.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS
DANS UN MILIEU FEUILLETE ARTIFICIEL

I - ETUDE EXPERIMENTALE

A - Position du problème :

Dans sa thèse, M.L. GAULARD avait montré qu'un milieu feuilleté artificiel dont on peut calculer les caractéristiques, permettait de rendre compte de l'absorption constatée des différents échantillons d'acier en fonction de la dimension de grains de métal et de l'espace entre ces grains. J.C. LOWENSTEIN ayant repris cette étude a montré que ce modèle très simple permettait de rendre compte dans une certaine mesure des phénomènes rencontrés, lors de la propagation des ultrasons dans un milieu constitué de billes immergées dans un liquide. Nous avons essayé d'utiliser ce modèle pour approcher les variations de célérité et de compressibilité observées lors du passage des ultrasons dans un mélange homogène de liquides. Nous avons donc été amenés à étudier expérimentalement un milieu feuilleté artificiel réalisé avec des plaques d'aluminium immergées dans de l'eau distillée.

B - Description des éprouvettes et du montage :

Les éprouvettes sont constituées par des lames de duralumin séparées entre elles par des lames d'eau.

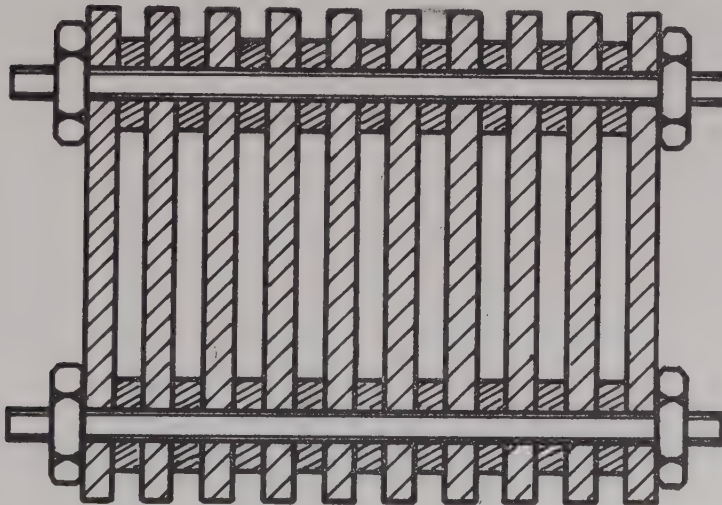


Fig . 1

L'épaisseur des lames d'eau est déterminée par de petites cales en acier disposées entre chacune des lames de duralumin. Les lames de duralumin, au nombre de 10 ont une épaisseur de 0,125 cm. Nous pouvons faire varier l'épaisseur des lames d'eau en changeant les cales d'acier. Celles-ci peuvent prendre successivement les valeurs suivantes : 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 x 10⁻² cm.

Afin d'éviter l'introduction de toute bulle d'air, l'éprouvette est entièrement montée sous l'eau, les lames sont d'abord lavées à l'alcool avant chaque montage de l'éprouvette. L'éprouvette une fois montée est transportée dans la cellule de mesure en tenant horizontalement les lames de duralumin. La tension superficielle de l'eau est suffisante pour empêcher celle-ci de sortir des espaces entre les lames de duralumin.

On règle le parallélisme des deux transducteurs en serrant plus ou moins fort les colonnes de fixation des étriers de maintien des transducteurs, un joint souple étant intercalé entre le boîtier du transducteur et l'éprouvette de mesure. On peut ainsi amener les deux transducteurs à être bien parallèles, en recherchant le maximum de transmission lorsque l'éprouvette est remplie d'eau. Ce réglage s'est avéré nécessaire car les transducteurs étaient équipés de pastilles de céramique piézo-électrique dont l'axe n'était pas rigoureusement confondu avec l'axe des transducteurs. Il y avait donc lieu de vérifier fréquemment cet étalonnage du parallélisme des transducteurs. Les mesures de célérité étaient ensuite effectuées par mesure du temps de traversée des ultrasons dans la cellule remplie d'eau, puis dans la cellule contenant l'éprouvette de milieu feuilleté

Le rapport des temps de traversée de la cellule avec et sans l'éprouvette, permet de calculer la célérité dans le milieu feuilleté, connaissant la célérité dans l'eau pure (Fig. 2)

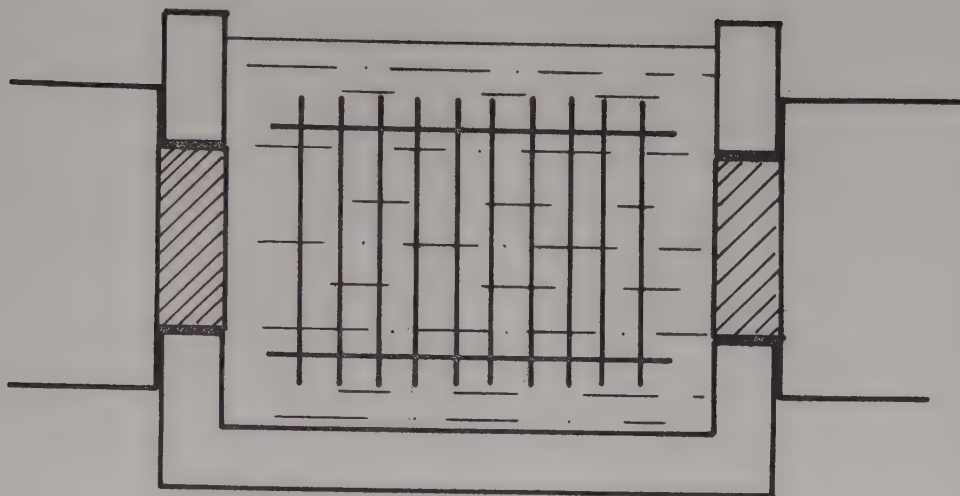


Fig. 2

Principe des mesures :

Nos essais ont été effectués avec un générateur d'ultrasons de type "Metalloradar" employé dans l'industrie pour la détection des défauts dans les échantillons métalliques. Ce générateur fonctionne par impulsions. Les céramiques transductrices sont réalisées avec du titanate de Baryum. Pour nos mesures, nous avons utilisé la méthode de sondage par transmission qui requiert l'utilisation de deux transducteurs, l'un servant d'émetteur, l'autre de récepteur. Un oscilloscope permet de mettre en évidence le phénomène ultrasonore. Nous voyons apparaître sur l'écran de l'appareil à la fois l'image du signal émis par la sonde émettrice et l'image du signal reçu par le récepteur après traversée de l'éprouvette.

Le signal est caractérisé par son amplitude A et par son retard τ par rapport au signal d'émission. Le rapport des amplitudes A , mesurées avec et sans éprouvette nous permet de déterminer son absorption. La différence entre les retards τ avec et sans l'éprouvette permet de déterminer la célérité dans celle-ci (4).

Mesure du retard :

Le temps τ compris entre le départ du signal d'émission et l'arrivée du signal à la réception est mesuré à l'aide d'un fréquencesmètre-chronomètre Schlumberger de la façon suivante :

le départ du signal d'émission déclenche le départ chronomètre et le départ de la synchronisation de l'oscilloscope. Malheureusement, lorsque l'atténuation des ultrasons dans l'éprouvette est forte, le signal transmis par le récepteur n'est plus suffisant pour arrêter le chronomètre. Nous avons dû remédier à cet inconvénient en utilisant un générateur de créneaux muni d'une ligne à retard variable. Il suffit alors de déclencher le départ d'un créneau de tension au bout du temps τ et d'envoyer ce créneau, suffisamment intense, sur l'entrée "arrêt" du chronomètre. A l'aide de l'oscilloscope, on superpose le départ du créneau à l'arrivée du signal sur le récepteur (fig.3). Le chronomètre affichera alors en lecture directe le temps de traversée τ de la cellule de mesure par les ultrasons.

Nous avons pu par cette méthode mesurer des différences de temps de $4 \mu s$ à $0,1 \mu s$ près (5).

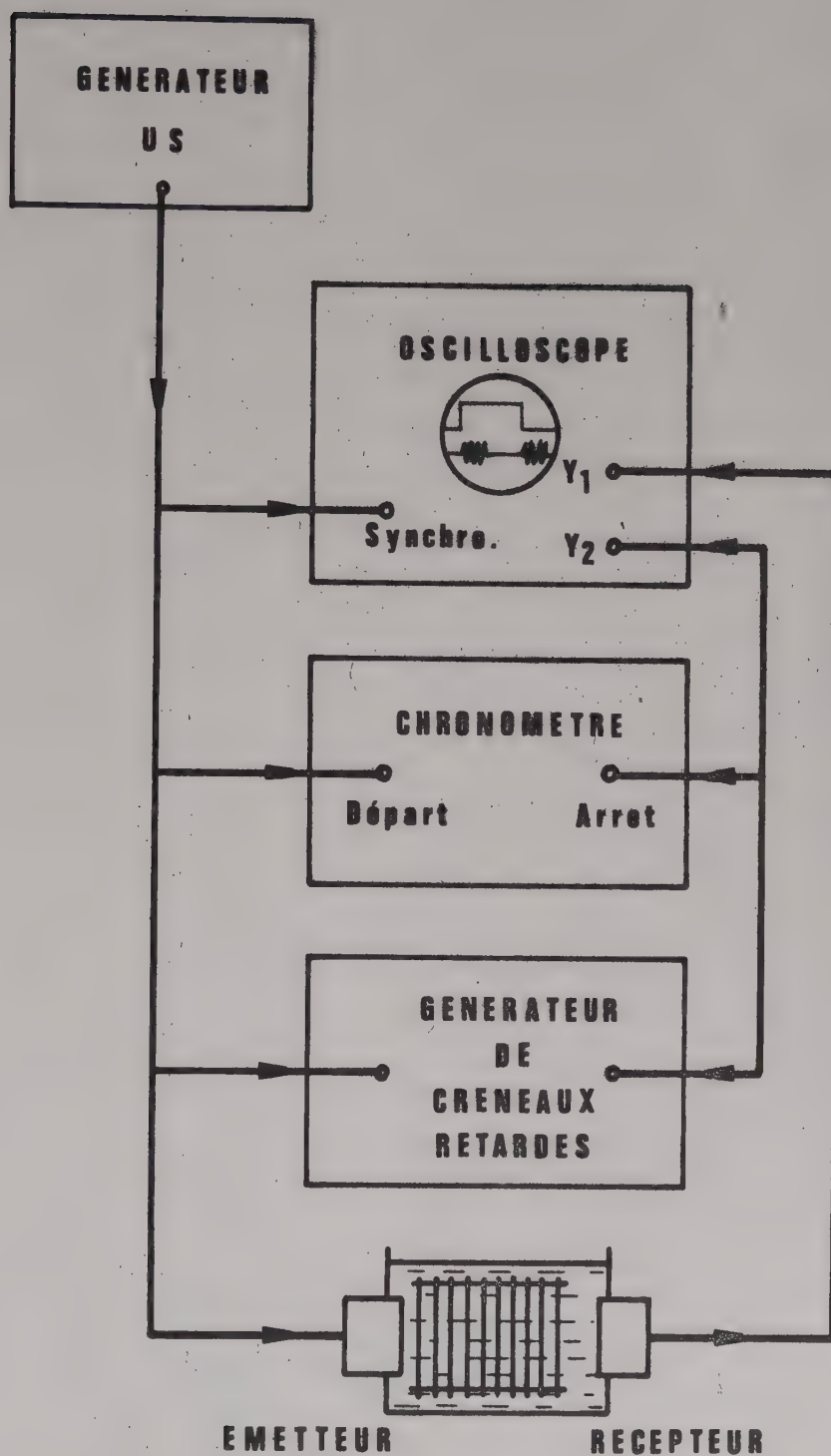


Fig .3

II - THEORIE DE LA PROPAGATION DES ULTRASONS DANS UN MILIEU FEUILLETE :

Le milieu feuilleté est caractérisé par la nature et les dimensions des lames qui le composent, chacun des deux matériaux est défini par son module d'Young, sa masse spécifique et deux constantes f et g caractéristiques de l'absorption du matériau considéré. Dans le cas où les vibrations ultrasonores sont sinusoïdales, ce qui peut être considéré comme vrai à condition que les impulsions ultrasonores aient une durée importante devant la période de résonance des céramiques, les équations de propagation dans le milieu (1) seul, sont :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - (f_1 + j\omega\rho_1) u$$

P et u étant les pressions et vitesses de déplacement

$$\frac{\partial u}{\partial x} = - (g_1 + j \frac{\omega}{E_1}) P \quad \text{dans le milieu (1)}$$

dont les solutions sont :

$$u = (A_1 e^{-k_1 x} + B_1 e^{k_1 x}) e^{j\omega t}$$

$$P = Z_1 (A_1 e^{-k_1 x} - B_1 e^{k_1 x}) e^{j\omega t}$$

A , étant l'amplitude de l'onde incidente, B , l'amplitude de l'onde réfléchie

$$k_1 = \sqrt{(f_1 + j\omega\rho_1) (g_1 + j \frac{\omega}{E_1})} = \alpha_1 + j\lambda_1$$

α_1 est le coefficient d'absorption du milieu(1)

$$\lambda_1 = \frac{2 \pi N}{c_1}$$

N étant la fréquence ultrasonore
c étant la célérité ultrasonore

$$Z_1 = \sqrt{\frac{f_1 + j\omega\rho_1}{g_1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}}$$

Z_1 est l'impédance acoustique du milieu (1)

Nous avons évidemment les équations correspondantes pour le milieu (2) caractérisé par f_2, ρ_2, g_2, E_2 , d'où l'on peut tirer $\alpha_2, \lambda_2, c_2, Z_2$

Le milieu feuilleté réalisé à l'aide de couches successives de lames de milieu 1 et 2 sera caractérisé par f, g, ρ, E , et par voie de conséquence par α, λ, c, Z .

L'élément de structure de ce milieu a une épaisseur $L = l_1 + l_2$ (fig.4).

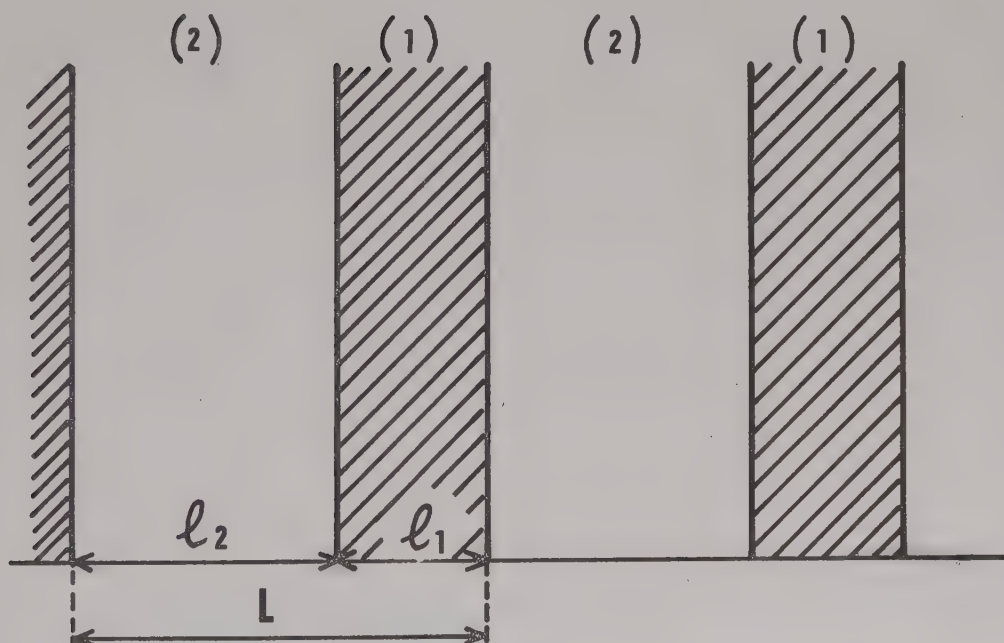


Fig. 4

Dans le calcul nous supposerons que le milieu feuilleté a une longueur infinie.

Pour qu'il y ait transmission des ultrasons dans un tel milieu, il est nécessaire qu'il y ait continuité des vitesses et des pressions sur les surfaces de séparation. Pour une cellule élémentaire, nous devons donc écrire pour $x = l_1$

$$A_1 e^{-k_1 l_1} + B_1 e^{+k_1 l_1} = A_2 e^{-k_2 l_1} + B_2 e^{+k_2 l_1}$$

$$Z_1 (A_1 e^{-k_1 l_1} - B_1 e^{+k_1 l_1}) = Z_2 (A_2 e^{-k_2 l_1} - B_2 e^{+k_2 l_1})$$

pour $x = L$

$$A_2 e^{-k_2 L} + B_2 e^{+k_2 L} = (A_1 + B_1) e^{-k_1 L}$$

$$Z_2 (A_2 e^{-k_2 L} - B_2 e^{+k_2 L}) = Z_1 (A_1 + B_1) e^{-k_1 L}$$

On en tire la relation :

$$\begin{aligned} (Z_1 + Z_2)^2 \operatorname{ch}(k_1 l_1 + k_2 l_2) - (Z_1 - Z_2)^2 \operatorname{ch}(k_1 l_1 - k_2 l_2) = \\ = 4 Z_1 Z_2 \operatorname{ch} KL \end{aligned}$$

Dans le cas où les matériaux 1 et 2, pris séparément, sont peu absorbants, on peut alors résoudre le système en posant $f_1 = f_2 = g_1 = g_2 = 0$

Dans ce cas particulier, qui est d'ailleurs bien vérifié en pratique, on peut alors en déduire la relation suivante : (les cosinus hyperboliques devenant des fonctions circulaires)

$$\cos \lambda L = \frac{(Z_1 + Z_2)^2}{4 Z_1 Z_2} \cos (\lambda_1 l_1 + \lambda_2 l_2) - \frac{(Z_1 - Z_2)^2}{4 Z_1 Z_2} \cos (\lambda_1 l_1 - \lambda_2 l_2)$$

$$\text{Avec } \lambda = \frac{2\pi N}{c}, \quad L = l_1 + l_2, \quad Z_1 = \rho_1 c_1, \quad Z_2 = \rho_2 c_2$$

$$\lambda_1 = \frac{2\pi N}{c_1}, \quad \lambda_2 = \frac{2\pi N}{c_2}$$

Cette relation peut encore s'écrire :

$$\cos \lambda L = \frac{\cos \lambda_1 l_1 \cos (\lambda_2 l_2 + \phi)}{\cos \phi}$$

$$\text{avec } \phi = \text{Arctg} \left(\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2 Z_1 Z_2} \text{tg } \lambda_1 l_1 \right)$$

On peut en déduire qu'il y aura transmission des ondes ultrasonores, quand la condition $-1 \leq \cos \lambda L \leq +1$ sera remplie, ce qui peut s'écrire :

$$\left| \frac{\cos \lambda_1 l_1}{\cos \phi} \right| \left| \cos (\lambda_2 l_2 + \phi) \right| \leq 1$$

Pour que cette inégalité ne soit pas toujours vérifiée il faudrait que

$$\left| \frac{\cos \lambda_1 l_1}{\cos \phi} \right| > 1$$

$$\text{or } \phi = \text{Arctg} \left(\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2 Z_1 Z_2} \text{tg } \lambda_1 l_1 \right)$$

ce qui implique que : $\phi > \lambda_1 l_1$ de plus $\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2 Z_1 Z_2}$ étant positif,

ϕ est toujours situé dans le même quadrant que $\lambda_1 l_1$

De plus $\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2 Z_1 Z_2} > 1$ ce qui implique que l'inégalité

$$\frac{\cos \lambda_1 l_1}{\cos \phi} > 1 \text{ est toujours vérifiée.}$$

On peut donc être certain de trouver dans un tel milieu des valeurs de l_2 telles que $\cos \lambda L$ soit supérieur à 1. Ce cas doit correspondre à une bande interdite pour la propagation des ondes ultrasonores. Dans le cas limité où

$$\frac{\cos \lambda_1 l_1}{\cos \phi} = 1$$

(ce qui correspond à $\lambda_1 l_1 = k \pi$)

Les bandes interdites deviennent infiniment étroites. Du point de vue physique, ces bandes interdites doivent correspondre à une absorption totale de l'énergie ultrasonore envoyée dans l'éprouvette.

Dans le cas, où la fonction $\cos \lambda L$ est définie, la célérité propre au milieu feuilleté est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{2\pi N}{c}$$

$$\text{soit: } c = \frac{2\pi N}{\lambda} = \frac{2\pi N L}{\text{Arc cos}(\cos \lambda L)} = \frac{2\pi N L}{\text{Arc cos}\left(\frac{\cos \lambda_1 l_1}{\cos \phi} \cos \lambda_2 l_2 + \phi\right)}$$

Les valeurs de c ont été calculées en faisant varier l_2 (cales en acier) de 0,1 à 2,0 mm par sauts successifs de 0,1 mm, l_1 (plaques de duralumin) restant constant, $l_1 = 1,25$ mm. Les mesures ont été effectuées à 3 fréquences différentes : 0,5 1 et 5 MHz.

Nous avons calculé les valeurs de c prévues par cette théorie à l'aide d'une calculatrice programmable.

Nous avons pris comme valeurs numériques :

$$\rho_1 = 2,7 \text{ g/cm}^3 \quad c_1 = 6,25 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

$$\rho_2 = 1 \text{ g/cm}^3 \quad c_2 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

III - RESULTATS DES MESURES

A - Absorption :

Nous donnons, en abscisses l'épaisseur des cales, l_2 en cm, et en ordonnées le rapport A/A_0 des amplitudes des signaux reçus avec et sans l'éprouvette du milieu feuilleté. (fig.5)

Nous pouvons remarquer le bon accord entre les courbes mesurées et les bandes interdites calculées. A la fréquence de 0,5 MHz, le système présente une transmission à peu près constante en dehors des bandes interdites et une transmission qui tend très rapidement vers 0 quand on entre dans les bandes interdites.

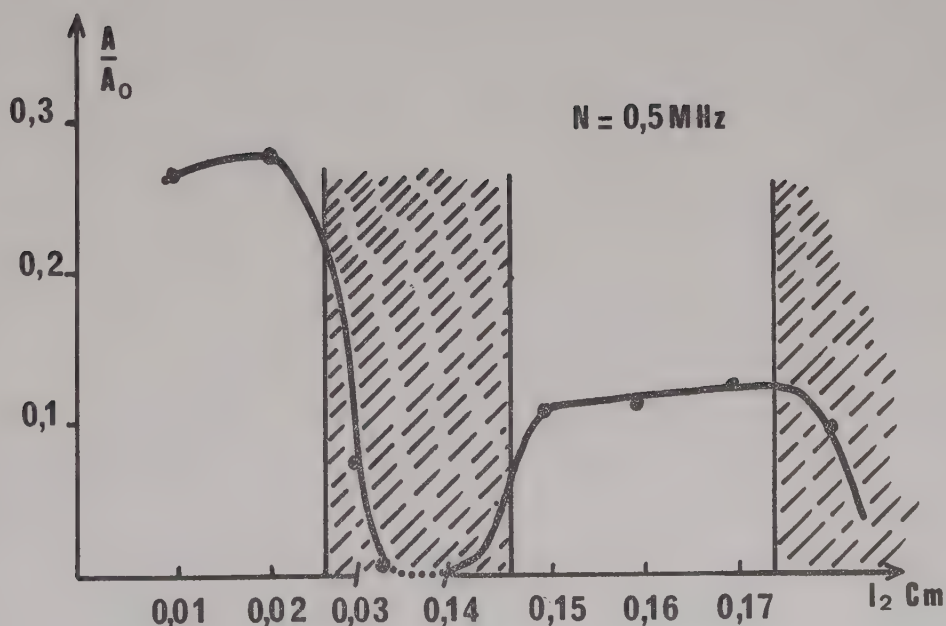


Fig - 5

A la fréquence de 1 MHz la théorie prévoit que pour toutes les épaisseurs de lames d'eau que nous pouvions réaliser pratiquement, les points de mesure doivent se trouver dans la première bande interdite. Nous constatons en effet que la transmission est nulle partout.

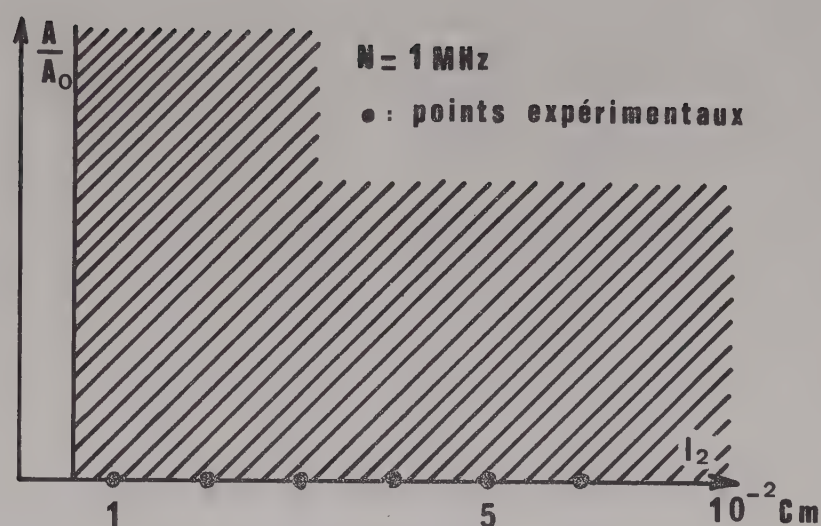


Fig . 6

A la fréquence de 5 MHz, on trouve, par le calcul, des bandes interdites très fines et le système est transparent pour toutes les valeurs expérimentales de l_2 . Ceci correspond au cas particulier, $\cos \lambda_1 l_1 / \cos \phi \neq 1$.

En effet à la fréquence de 5 MHz $\lambda_1 l_1 = 6,27 \approx 2\pi$ donc $\text{tg } \phi = 0 = \text{tg } \lambda_1 l_1$. Dans ce cas particulier, la fonction $\cos \lambda l$ est définie partout. Nous avons calculé la largeur des bandes interdites dans ce cas. Elle est égale à $7 \cdot 10^{-4}$ cm.

Ces bandes interdites sont inobservables avec notre dispositif de mesure.

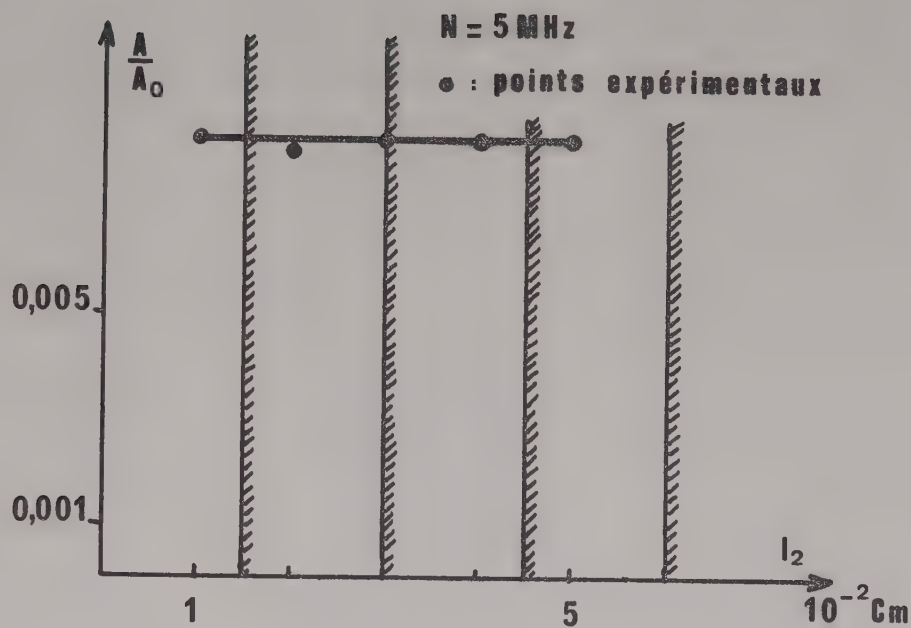


Fig - 7

B - Célérité :

A l'intérieur des bandes passantes, nous obtenons la célérité à partir de la relation

$$C = \frac{2\pi N L}{\text{Arc cos}\left(\frac{\cos \lambda_1 l_1}{\cos \phi} \cdot \cos \lambda_2 l_2 + \phi\right)}$$

ϕ étant défini comme précédemment

Nous reproduisons sur les figures 8 et 9 les résultats obtenus par les fréquences de 0,5 et 5 MHz.

Pour la fréquence de 1 MHz, la transmission du milieu étant nulle, nous n'avons pas pu mesurer de célérité ultrasonore.

Interprétation des résultats :

A la fréquence de 0,5 MHz, les résultats expérimentaux recouvrent remarquablement bien les résultats théoriques, prévus par le calcul que nous avons exposé au début du chapitre, tant pour l'absorption du milieu feuilleté que pour la célérité des ultrasons dans ce milieu.

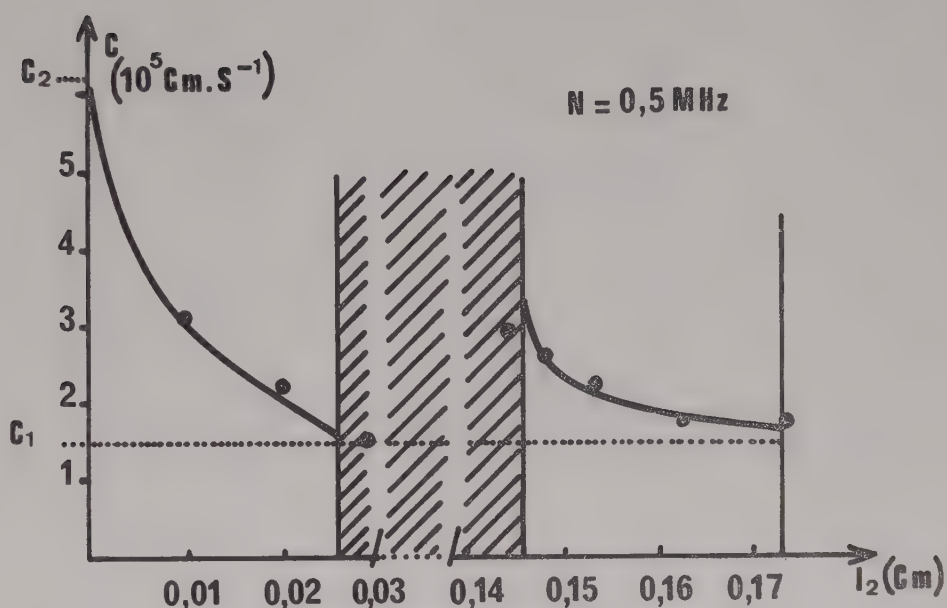


Fig. 8

A la fréquence de 1 MHz, la théorie laissait prévoir une très large bande d'absorption, ce qui est confirmé par l'expérience. Dans cette bande d'absorption, la célérité n'est pas définie, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

A la fréquence de 5 MHz, la théorie prévoit que les bandes d'absorption des ultrasons doivent être très minces et quasiment inobservables (il faudrait en effet pour cela disposer d'un jeu de cales variant de 0,1 à 0,6 mm, de micron en micron. La précision de montage des éprouvettes rendait illusoire une telle vérification.

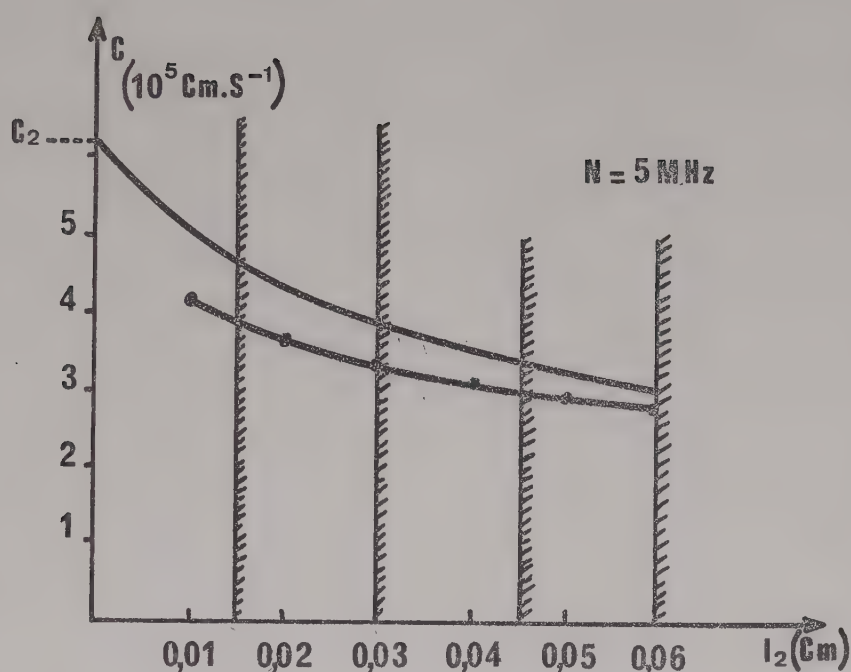


Fig . 9

A la fréquence de 5 MHz, les résultats concernant l'absorption concordent avec la théorie (absorption identique partout). Cette absorption est cependant beaucoup plus forte qu'à la fréquence de 0,5 MHz. Pour les célérités, nous constatons que si l'allure générale des courbes est bien celle qui est prévue par la théorie, les valeurs expérimentales s'écartent des valeurs calculées. Elles leur sont toujours inférieures.

Nous pensons ici que l'approximation faite au début du calcul ($f_1 = f_2 = g_1 = g_2 = 0$) n'est pas valable à des fréquences élevées et qu'il faudrait reprendre le calcul en faisant intervenir les coefficients d'absorption de l'eau et de l'aluminium, ce qui revient à résoudre une équation en $\cosh KL$ au lieu d'une équation en $\cos \lambda L$.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA COMPRESSIBILITE ADIABATIQUE

DE MELANGES BINAIRES DE LIQUIDES

INTRODUCTION

La compressibilité β est une grandeur thermodynamique définie comme étant le rapport de la variation relative de volume $\frac{\partial V}{V}$ à la variation de pression ∂P qui lui a donné naissance.

La compression peut être réalisée à température constante ou à entropie constante. Dans le premier cas, on définit la compressibilité isotherme que nous noterons β dans les calculs théoriques développés plus loin. Dans le second cas, on définit la compressibilité adiabatique que nous noterons β_{ad} .

Les deux compressibilités sont dans le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, C_p chaleur spécifique à pression constante, C_v chaleur spécifique à volume constant. On a la relation $\beta = \gamma \beta_{ad}$

La compressibilité isotherme est une grandeur difficile à mesurer, par contre la compressibilité adiabatique est déterminée pour un fluide à partir de la célérité des ultrasons, c , et de la masse volumique ρ considérée suivant la formule classique.

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho c^2}$$

Les relations existant entre la compressibilité et la structure moléculaire d'un liquide ont été étudiées en détail théoriquement et expérimentalement par de nombreux auteurs (6, 7, 10, 12, 13, 14)

Ces études de la vitesse du son dans les liquides et de la compressibilité adiabatique qui en est déduite ont permis de déterminer un certain nombre de constantes caractéristiques des liquides étudiés. On a ainsi pu déterminer les relations entre C_p et C_v , le covolume b de l'équation d'état de Van der Waals (15) les rayons intermoléculaires (16), le quotient spatial $s = \frac{B}{4V}$ (17) les célérités molaires (18).

Néanmoins, dans ces travaux, on a porté plus spécialement attention à la célérité ultrasonore, qui est plus aisée à atteindre expérimentalement, qu'à la compressibilité.

Nous avons donc entrepris une mesure de la compressibilité des solutions binaires de liquides polaires et non polaires, et nous avons cherché à mettre en évidence les relations qui existent entre la compressibilité d'un mélange et son énergie interne.

Nous avons mis au point une méthode de mesure originale de temps de traversée des ultrasons dans une éprouvette rigide remplie du liquide à étudier. Cette méthode est très simple à mettre en oeuvre et évite notamment l'utilisation de deux lignes de transmission du son (19)(20) D'autre part, un affichage numérique du temps de traversée permet la lecture directe de celui-ci et éventuellement une utilisation sur calculateur (21). (22).(23)

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé est assez semblable à celui qui a été décrit dans le chapitre précédent, mais il comporte un certain nombre de perfectionnements, qui permettent des mesures plus précises et plus faciles à exploiter.

La méthode de sondage utilisée est toujours la méthode par transmission avec deux transducteurs, l'un servant d'émetteur et l'autre de récepteur. La résolution des appareils de mesure du temps étant constante (0,1 μ S), la précision sur le temps de traversée sera d'autant meilleure que le temps de traversée sera plus long. Cependant, nous n'avons pas cherché à allonger l'éprouvette car cela aurait été réalisé au détriment de sa rigidité, et aurait présenté l'inconvénient de nécessiter une trop grande quantité du liquide à étudier. D'autre part, des éprouvettes de grande longueur sont sensibles aux déformations thermiques et le parallélisme entre les faces aurait été difficile à obtenir.

Il nous a donc semblé préférable d'utiliser la méthode des échos multiples. En effet la surface des transducteurs est rigoureusement plane et constitue un miroir pour les ultrasons. Si les surfaces et les axes électriques des deux transducteurs sont rigoureusement parallèles, nous devrions obtenir une infinité d'échos successifs, qui sont

observés sur l'écran de l'oscilloscope connecté à la sortie du transducteur récepteur. On obtient en pratique et selon le milieu étudié, facilement une dizaine d'échos successifs, l'atténuation étant due à l'absorption du milieu étudié et à ce que le parallélisme des transducteurs n'est pas rigoureux.

Pour déterminer la compressibilité adiabatique, nous avons utilisé la relation mentionnée plus haut :

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho c^2} \quad c \text{ étant la célérité des ultrasons}$$

dans le mélange et ρ la masse volumique du mélange.

A - Mesures de la masse volumique du mélange :

Pour chaque concentration du mélange, nous avons mesuré la masse volumique par la méthode du pycnomètre. Les pesées ont été effectuées au 1/10 de mg près, à l'aide d'une balance "Sartorius" d'une portée maximale de 100 g avec possibilité d'apprécier le 100 ème de mg.

La masse volumique a été déterminée par la relation simple :

$$\rho_{\text{mélange}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}} = \frac{m_{v+1} - m_v}{m_{v+\text{H}_2\text{O}} - m_v}$$

avec :

m_{v+1} = masse du pycnomètre avec le mélange

m_v = masse du pycnomètre vide

$m_{v+\text{H}_2\text{O}}$ = masse du pycnomètre rempli d'eau

Les mesures ont été effectuées sans tenir compte de la correction de poussée de l'air sur le pycnomètre et sur le poids de la balance. Un calcul récent et très précis de cette correction a été fait par J.P. GROlier (24). Il a été montré que l'erreur systématique ainsi commise sur ρ était de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$, l'erreur de mesure sur la densité apparente, sans correction de poussée de l'air est négligeable devant l'erreur commise sur la valeur de c^2 ,

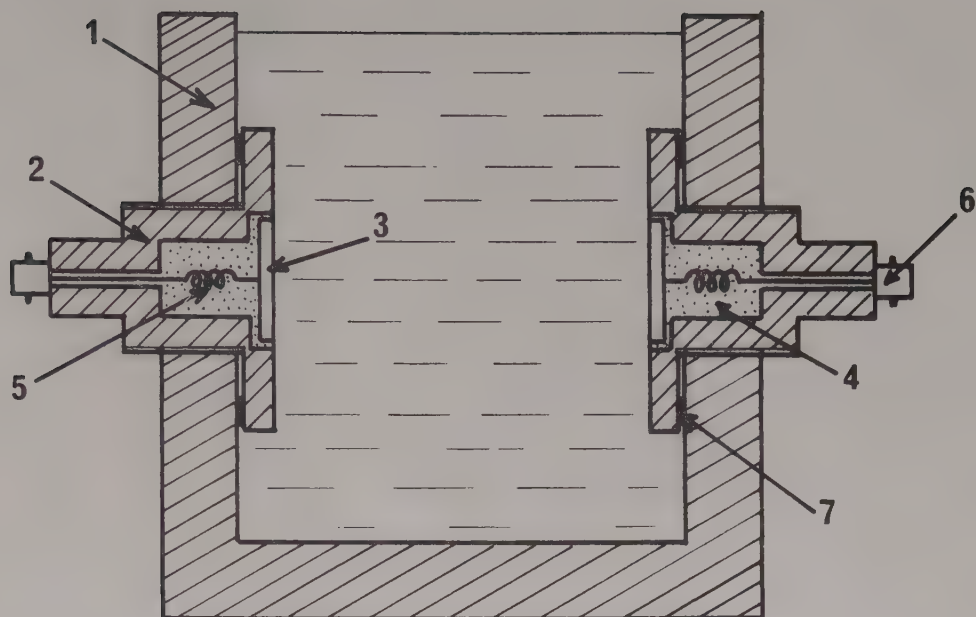
qui est de l'ordre de 5.10^{-3} (voir page 35). D'autre part cette erreur, qui pourrait être gênante pour la détermination précise des volumes d'excès observés lors du mélange, n'intervient pas, les volumes d'excès étant calculés à partir des valeurs de l'indice de réfraction de la solution et des caractéristiques des deux corps purs ($\beta_o, \Delta E_o, r_o$) et non pas mesurés, l'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs ainsi calculées ayant été montré dans un travail précédent (12, 13)

B - EPROUVETTES DE MESURE :

Les éprouvettes de mesure étaient constituées d'un bloc de laiton massif, de forme cubique supportant les transducteurs directement vissés sur les parois intérieures du cube. L'intérieur du cube est rempli avec le mélange à étudier (fig. 10)

Une fois mesuré, le temps de traversée des ultrasons dans une série complète de mélanges, dont la concentration volumique de soluté dans le solvant varie de 0 à 1, on effectue une mesure de référence en remplissant l'éprouvette d'eau distillée.

Ces éprouvettes de mesure en laiton, nous ont donné de bons résultats d'utilisation grâce à leur grande rigidité, à l'alignement rigoureux des axes électriques des céramiques utilisées et à leur forte conductibilité thermique qui assurait une rapide homogénéisation de la température du mélange. Pour obtenir un bon alignement des axes des céramiques transductrices, nous avons fait usiner les pas de vis supportant les céramiques simultanément sans démonter le bloc de laiton du tour. Les céramiques piezo-électriques, nous ont été fournies par la firme Ultrasonic. Ces céramiques de haute qualité sont montées dans un boîtier en laiton soigneusement usiné et les axes électriques des céramiques sont alignés avec les axes du filetage extérieur du boîtier cylindrique. Une fois la céramique positionnée une résine époxy contenant une charge minérale est coulée autour de la céramique, à l'intérieur du boîtier réalisant ainsi simultanément,



- 1 . Bloc éprouvette en laiton massif
- 2 . Transducteur
- 3 . Céramique piezoélectrique
- 4 . Résine époxy chargée
- 5 . Ressort de contact électrique (face arrière)
- 6 . Prise coaxiale
- 7 . Joint d'étanchéité (papier)

**CELLULE DE MESURE DE LA CELERITE ULTRASONORE
DANS LES LIQUIDES**

Fig.10

l'étanchéité de la face avant du transducteur et un amortissement suffisant pour éviter les réflexions de l'onde émise vers l'arrière de la céramique ce qui risquerait de créer des interférences avec l'onde émise vers l'avant. Les transducteurs ainsi obtenus ne sont plus démontables et doivent être remplacés intégralement en cas d'avarie.

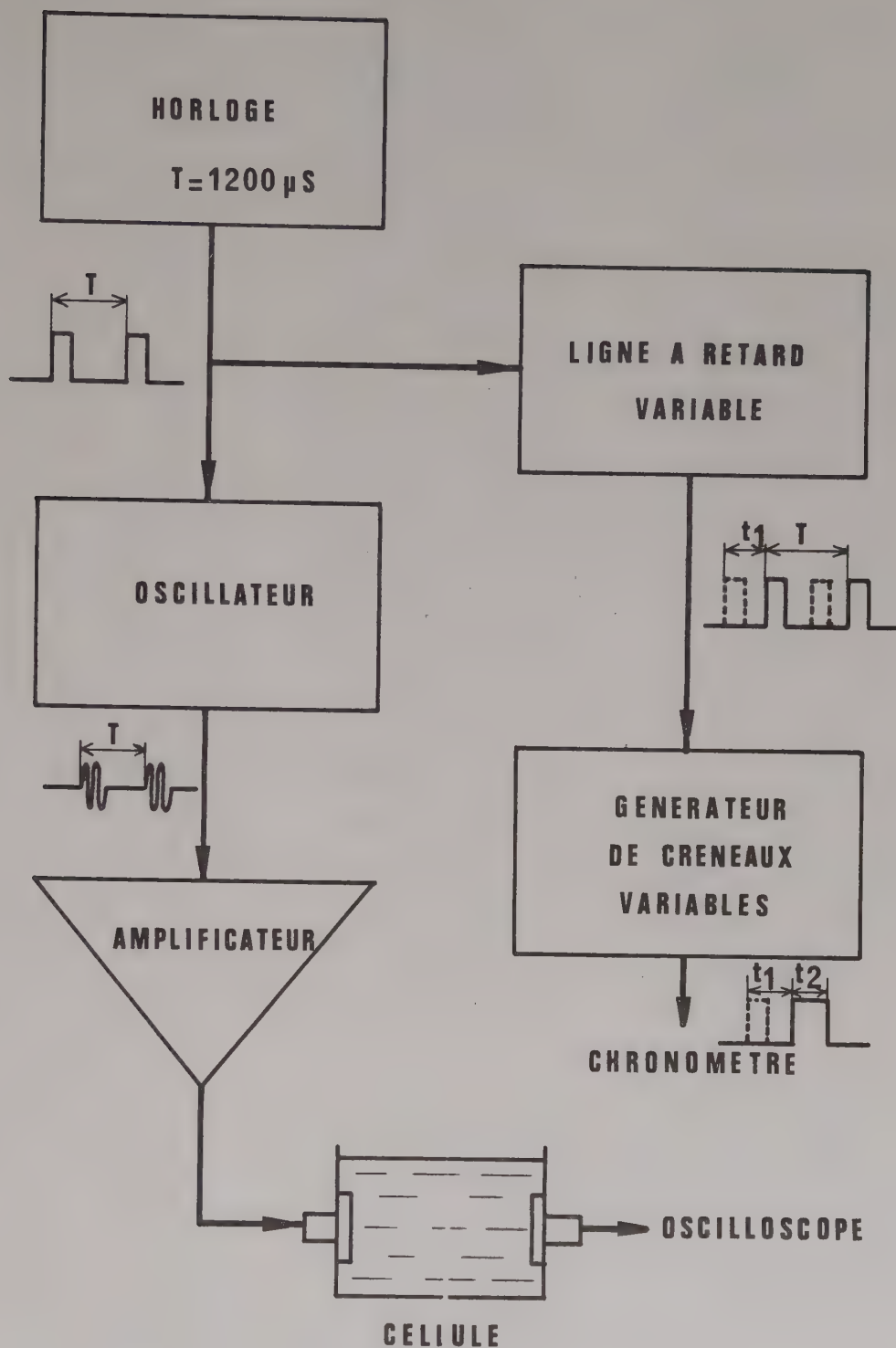
C - Générateur ultrasonore :

Nous avons utilisé un générateur fourni par la firme "ULTRASONIC". Ce générateur, entièrement transistorisé, comprenait un oscillateur délivrant des trains d'ondes ultrasonores de fréquence continûment réglable de 0,5 à 10 MHz. Ces trains d'ondes ont une durée de 15 μ s et une fréquence de répétition de 800 Hz. Ce générateur était équipé d'un tiroir de synchronisation pour des mesures industrielles entièrement automatiques. Nous avons utilisé les sorties de synchronisation pour réaliser une méthode de mesure entièrement originale du temps de traversée des ultrasons dans l'éprouvette. Schématiquement le générateur d'ultrasons se compose d'un tiroir émetteur comportant une horloge de commande des trains d'ondes. Cette horloge émet un créneau de tension toutes les 1200 μ s et déclenche l'oscillateur ultrasonore. L'oscillateur, du type bloqué, oscille pendant la durée du créneau envoyé par l'horloge de commande, soit environ 15 μ s. Le train d'ondes est ensuite amplifié et envoyé sur la céramique émettrice. (fig. 11)

Le tiroir de synchronisation comporte une ligne à retard variable et un générateur de créneaux de durée variable.

Chaque créneau de tension est déclenché par le signal sortant de la ligne à retard, ce signal est identique, à un retard près, au signal de l'horloge de commande. La durée du créneau est variable continûment de 10 μ s à 1000 μ s. On peut donc obtenir avec ce tiroir un créneau de tension positif, de durée réglable et de retard variable par rapport au signal envoyé sur la céramique émettrice.

D'autre part, le temps qui s'écoule entre deux créneaux successifs est de 1200 μ s et comme les créneaux



SCHEMA SYNOPTIQUE DU GENERATEUR D'ULTRASONS

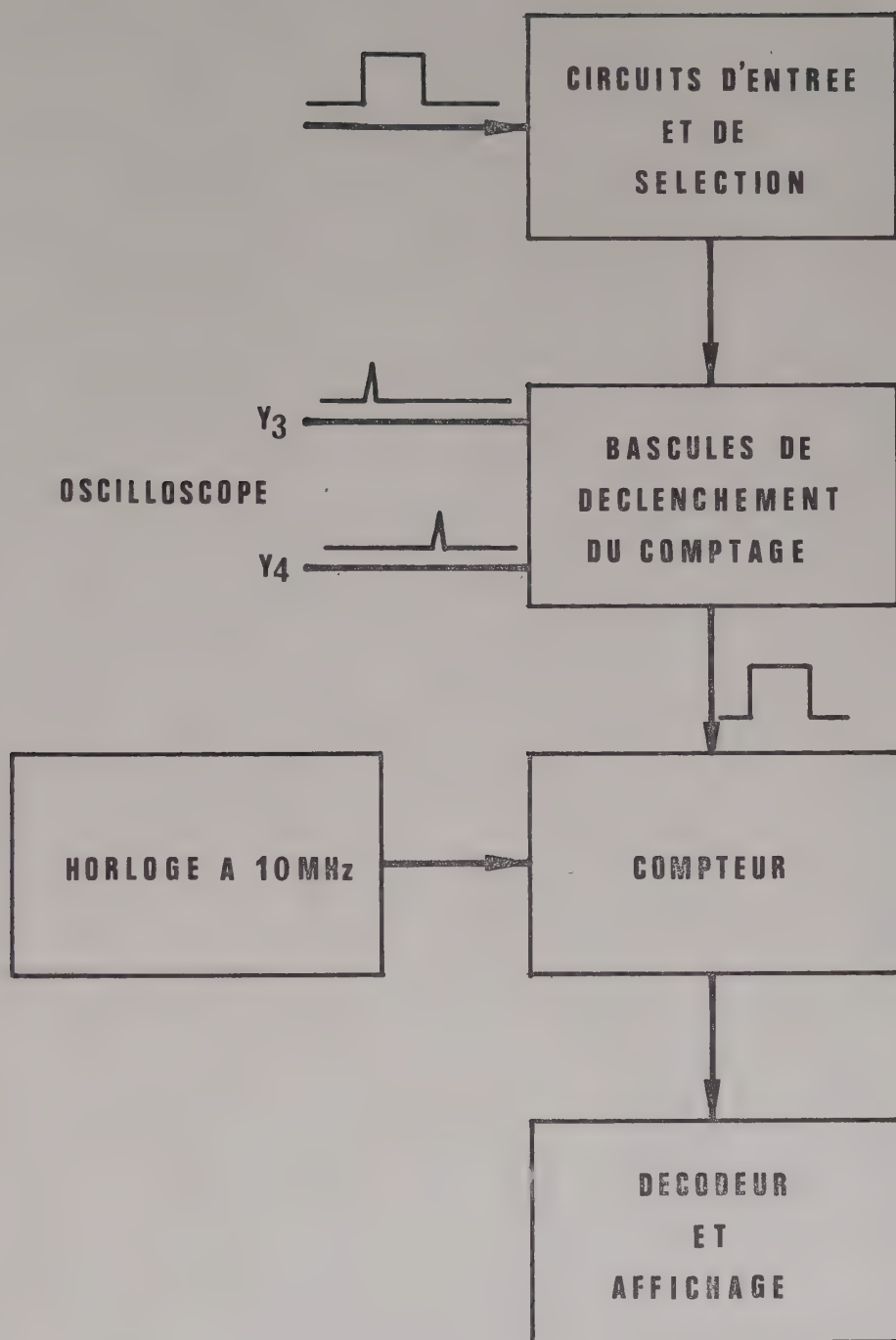
Fig. 11

ont une durée maximale de 1000 μ s on est assuré d'avoir un créneau et un seul par train d'ondes émis par l'appareil.

D - Mesure du temps de traversée des ultrasons :

Pour mesurer le temps mis par les ultrasons pour traverser l'éprouvette, nous utilisons uniquement le signal reçu par la céramique réceptrice et ses échos successifs. Il y a, à cela plusieurs raisons. Tout d'abord, il est très difficile de déterminer avec précision l'instant où le signal est envoyé sur la sonde émettrice. En effet, c'est ce signal qui sert à synchroniser l'oscilloscope de visualisation, ainsi que le générateur de créneaux. On risque donc, suivant le niveau électrique de synchronisation de ne pas compter une partie du début du train d'ondes émis. D'autre part, ce signal envoyé sur la sonde émettrice est très intense, la transformation d'énergie électrique en énergie sonore se faisant avec un assez mauvais rendement. Si on veut donc regarder ce signal sur l'oscilloscope pendant la durée du signal émis, la diaphonie, faible mais quand même présente, entre les voies d'amplification verticales fait que ce signal intense réagit sur les voies d'analyse du signal reçu et déforme ces signaux. Nous avons donc préféré n'utiliser ce signal, convenablement atténué, que pour déclencher la synchronisation de l'oscilloscope. Le signal étudié est le signal reçu par la sonde réceptrice.

Pour mesurer le temps de traversée, nous avons utilisé un compteur fréquences-mètre chronomètre ROCHAR Type 1149A, dont la base de temps est formée par un oscillateur à quartz fonctionnant à 10 MHz. Cet appareil permet de mesurer un temps en μ s à 0,1 μ s près, avec une stabilité instantanée de 10^{-7} sec. Le comptage du temps est réalisé par l'application sur l'entrée chronomètre du créneau issu du générateur variable dépendant du générateur d'ultrasons. L'appareil mesure la durée du créneau positif et l'affiche au moyen de tubes "NIXIES". Pour lever toute indétermination sur l'instant de début du comptage et sur celui de fin du comptage, nous utilisons le procédé suivant : le compteur



SCHEMA SYNOPTIQUE DU CHRONOMETRE

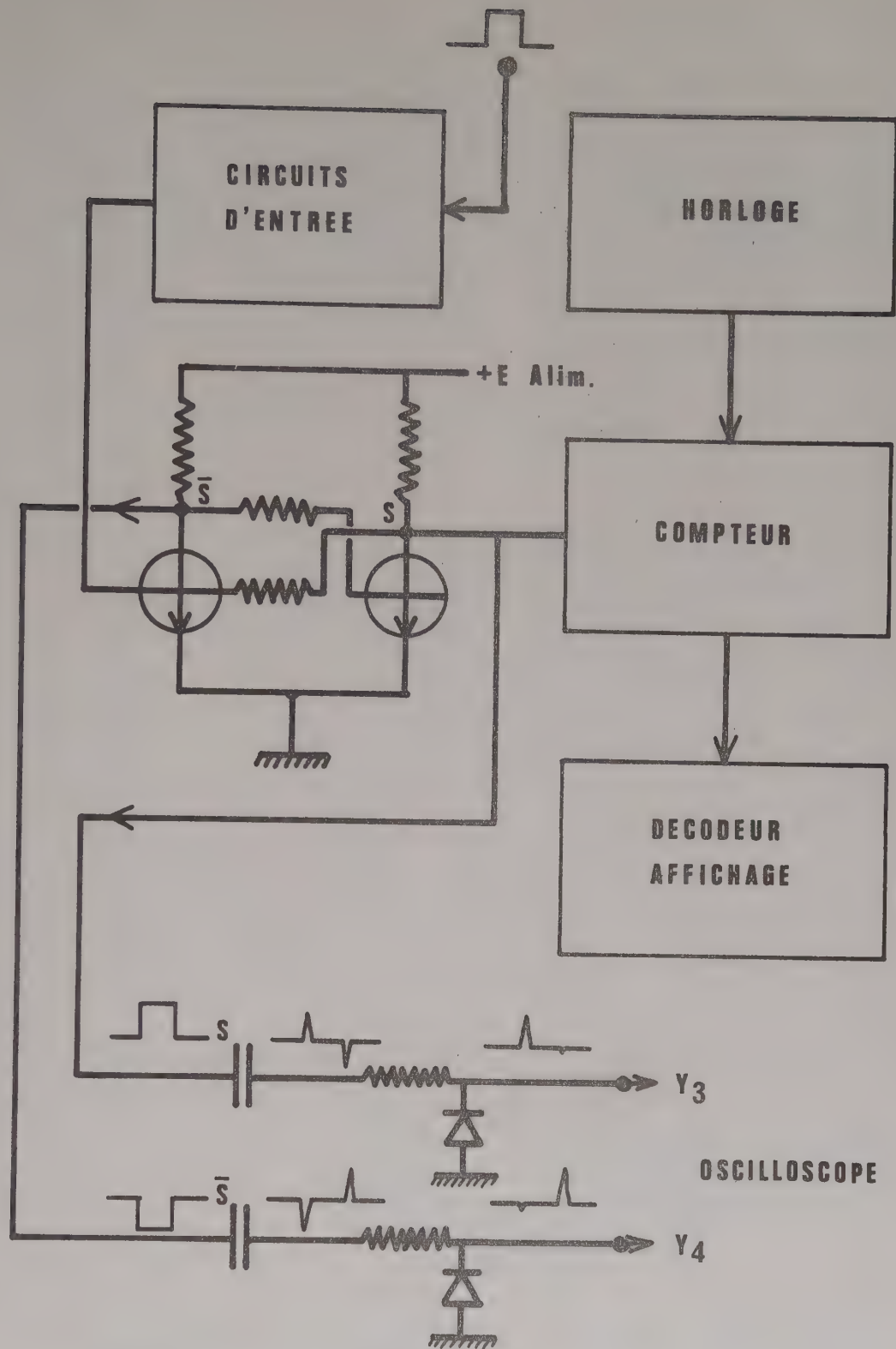
Fig .12

compte combien de périodes de base de son horloge interne à 10 MHz défilent pendant la durée du créneau de tension positif qui lui est appliqué. (fig.12).

Lors du passage du front montant initial du créneau un circuit de porte s'ouvre et le comptage commence. Il se termine lors du passage au front descendant final du créneau. Ce circuit de porte est une bascule à transistors et il suffit de sortir du compteur, par l'intermédiaire d'une capacité, la dérivée du signal de porte pour savoir exactement quand le comptage a commencé et quand il a fini. En pratique, nous utilisons la dérivée du signal de la porte à transistors, qui n'est autre qu'une bascule bistable et la dérivée du signal complémentaire obtenu sur le transistor d'entrée de la bascule. On obtient ainsi deux pics de tension très fins, que l'on pourra superposer avec précision à l'image des échos successifs obtenus sur un oscilloscope après traversée du liquide par les ultrasons. Notons que la capacité utilisée pour extraire les pics de début et de fin de comptage ainsi que les câbles de liaison, introduisent un retard, mais ceci n'est pas gênant, car il est le même pour les deux signaux, à condition d'apparier les câbles de liaison, et comme seule la mesure de la différence de temps nous importe, l'erreur systématique se trouve automatiquement éliminée.

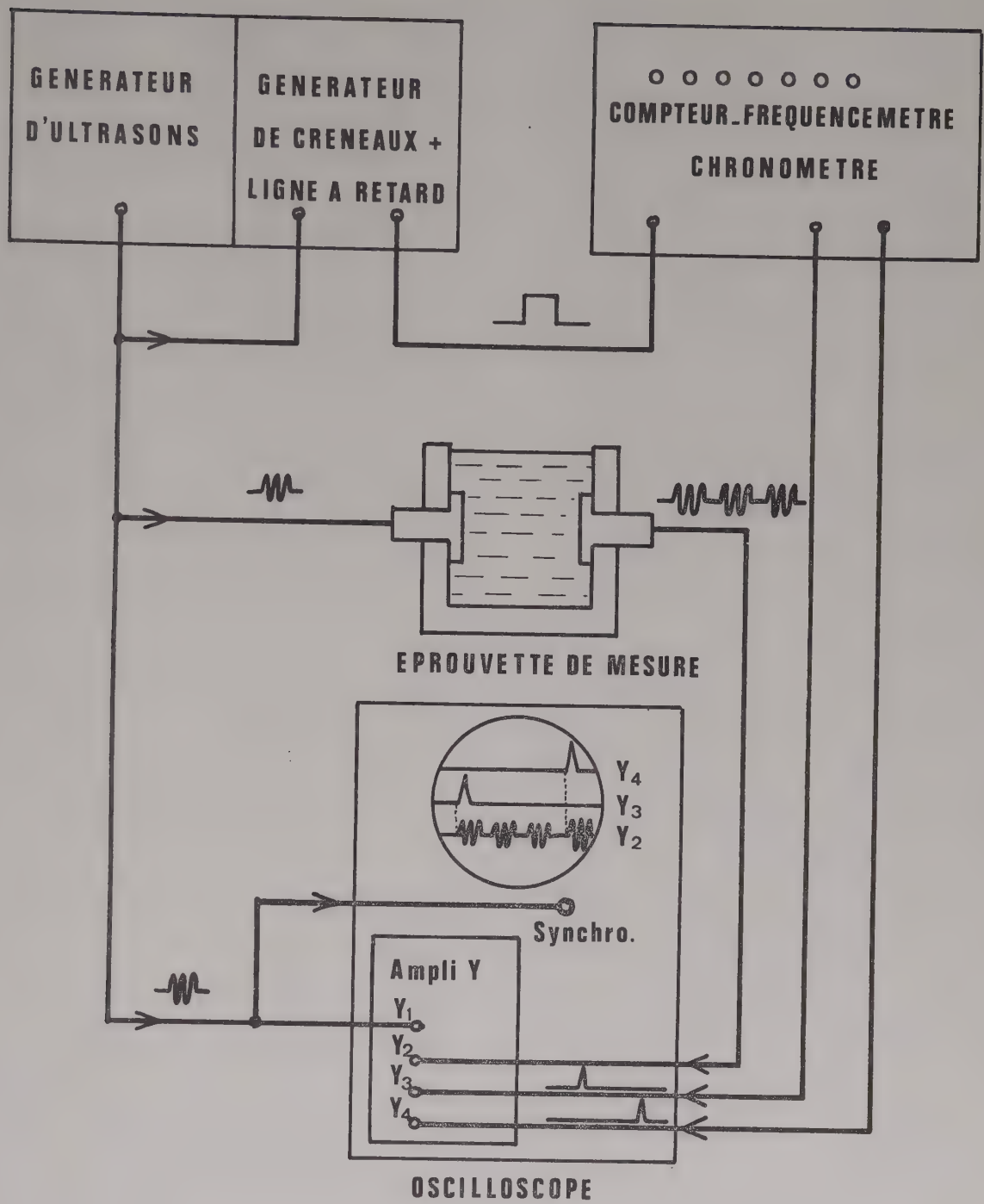
Pour réaliser la superposition des échos et des pics de début et de fin de comptage, il faut un moyen de visualisation simultanée de ces trois phénomènes. Pour cela, nous utilisons un oscilloscope Tektronix type "547 A" équipé d'un tiroir amplificateur vertical à 4 voies et d'une double base de temps permettant d'agrandir, suivant l'axe horizontal, une portion quelconque de la courbe. On dispose ainsi d'une loupe électronique permettant d'agrandir l'échelle de temps et de mesurer ceux-ci avec précision. (fig. 13)

Nous opérons de la façon suivante pour mesurer le temps de traversée des ultrasons dans le liquide. Sur la première voie de l'oscilloscope, nous envoyons le signal émis par le générateur d'ultrasons. Ce signal est



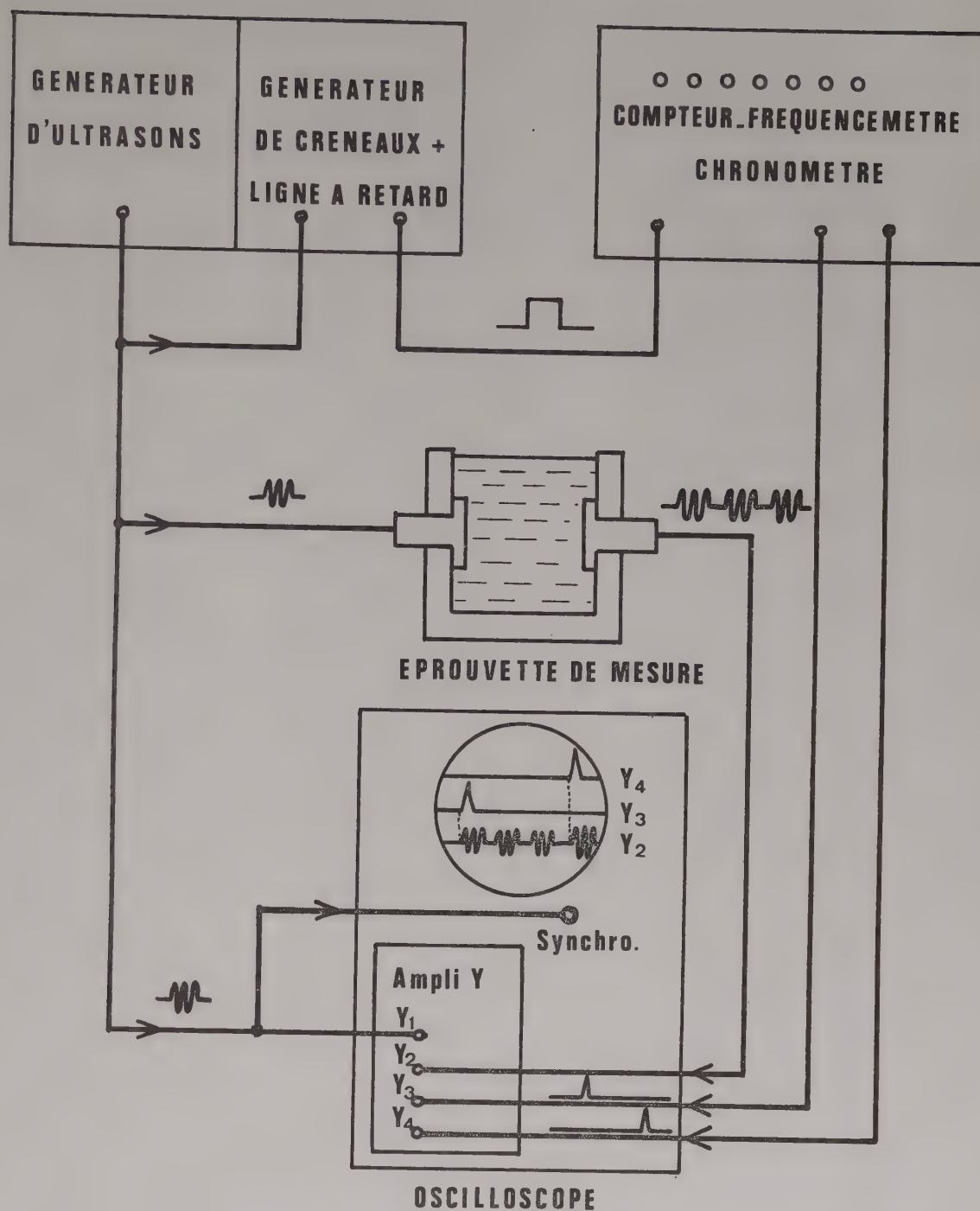
OBTENTION DES PICS DE TENSION DE DEBUT ET DE FIN DE COMPTAGE

Fig . 13



DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES TEMPS
DE TRAVERSÉE DE L'ÉPROUVETTE PAR LES ULTRASON'S

Fig . 14



DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DES TEMPS
DE TRAVERSEE DE L'EPROUVETTE PAR LES ULTRASON'S

Fig . 14

utilisé pour la synchronisation de la base de temps de l'oscilloscope, et non pour effectuer la mesure du temps qui se fait uniquement sur le signal reçu par la céramique réceptrice.

Sur la deuxième voie de l'oscilloscope, nous envoyons le signal reçu par la céramique réceptrice, avec ses échos successifs, en général nous réglons la vitesse de balayage de la base de temps principale pour obtenir une dizaine d'échos sur l'écran de l'oscilloscope.

Sur la troisième voie de l'oscilloscope, nous envoyons le pic de tension délivré par la bascule de comptage au moment du début de comptage.

Sur la quatrième voie, nous envoyons le pic de fin de comptage.

A l'aide de la ligne à retard variable du générateur d'ultrasons, nous superposons le pic de début de comptage avec le début du premier train d'ondes reçu par la céramique réceptrice.

Puis, sans toucher à la ligne à retard, nous faisons varier la durée du créneau jusqu'à obtenir la superposition du pic de fin de comptage avec le début du n^{ième} écho reçu par le récepteur. (fig.14)

La loupe électronique, permet de réaliser ces superpositions à mieux que $0,1 \mu s$ près (deuxième base de temps réglée avec une vitesse de balayage de $0,5 \mu s/cm$). Par ce procédé, nous avons pu mesurer des temps de traversée de 300 à 800 μs , correspondant à $2n$ fois le temps de temps de traversée de l'éprouvette, n étant le nombre d'échos successifs observés après le premier train d'ondes reçu par la céramique réceptrice.

La précision de ces mesures, compte tenu des différentes erreurs systématiques est de 2.10^{-3} .

E - Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé la méthode décrite ci-dessus pour mesurer les célérités ultrasonores, à $20^{\circ}C$ à la fréquence de 2 MHz, dans les mélanges binaires de liquides suivants :

1°) Mélanges de liquides apolaires et non auto-associés :

pentane - cyclohexane
 hexane - cyclohexane
 heptane - cyclohexane
 octane - cyclohexane
 octane - heptane
 Tétrachlorure de carbone - heptane
 Tétrachlorure de carbone - benzène
 Tétrachlorure de carbone - cyclohexane
 Benzène - heptane

2°) Mélanges de deux liquides, l'un étant polaire et l'autre apolaire :

hexane - chloroforme
 heptane - chloroforme
 cyclohexane - chloroforme
 heptane - pyridine
 tétrachlorure de carbone - pyridine
 heptane - tétrahydrofuranne
 cyclohexane - tétrahydrofuranne
 tétrachlorure de carbone - tétrahydrofuranne

Les courbes expérimentales sont tracées en portant en ordonnées les célérités ultrasonores en m/s et en abscisses les concentrations volumiques

$$x_v = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \quad (\text{fig 15 à fig. 21}).$$

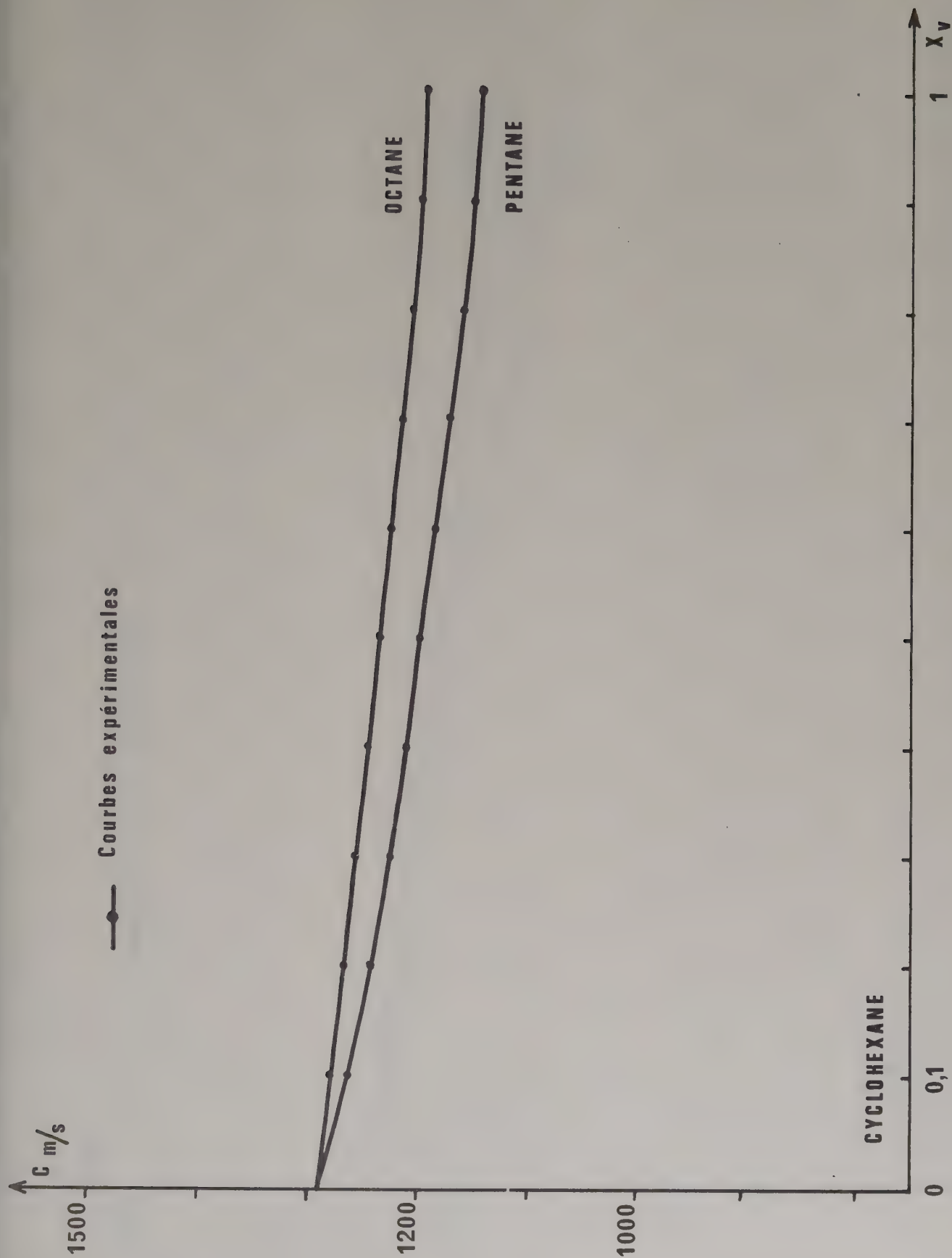


Fig. 15

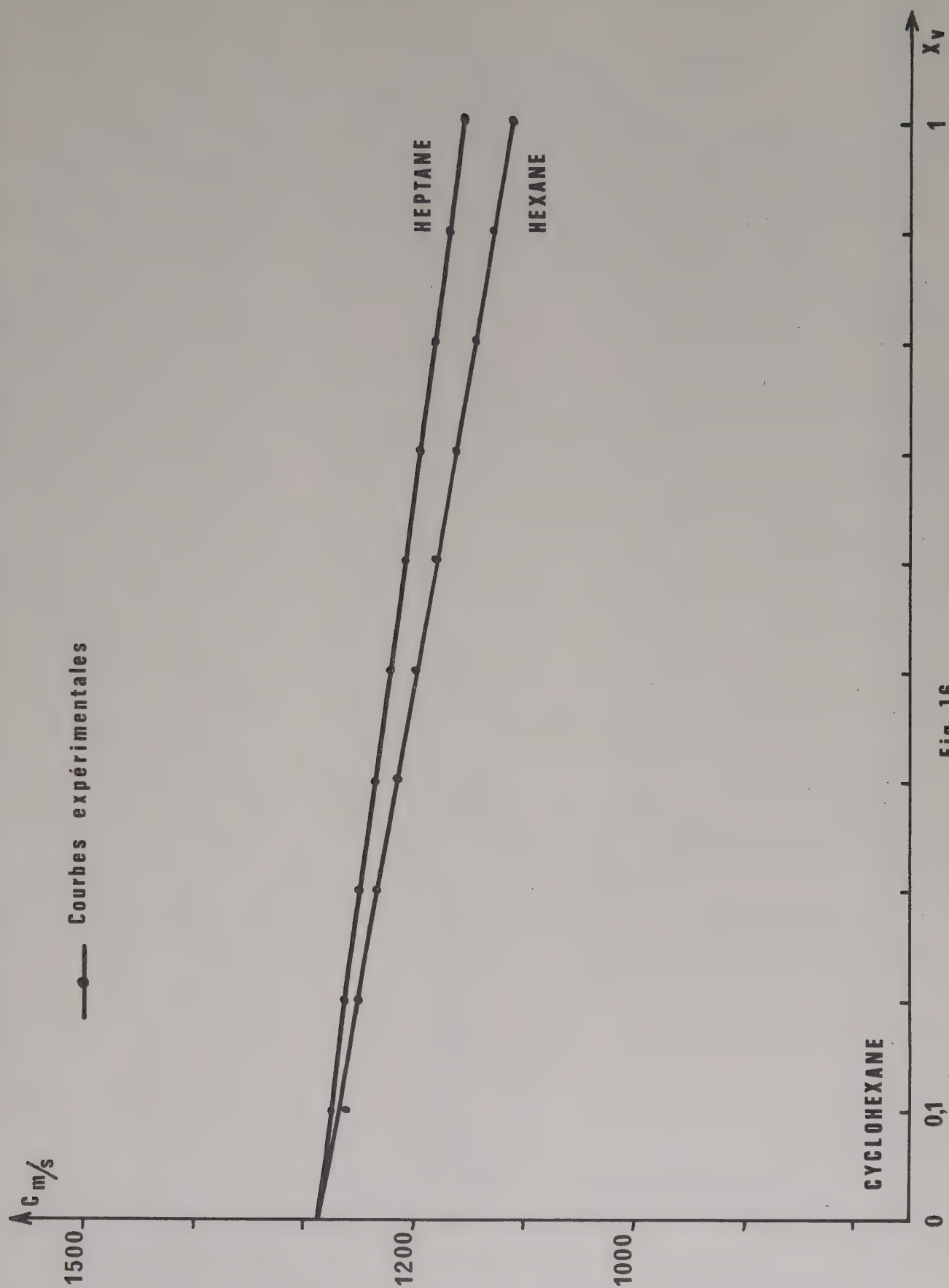


Fig. 16

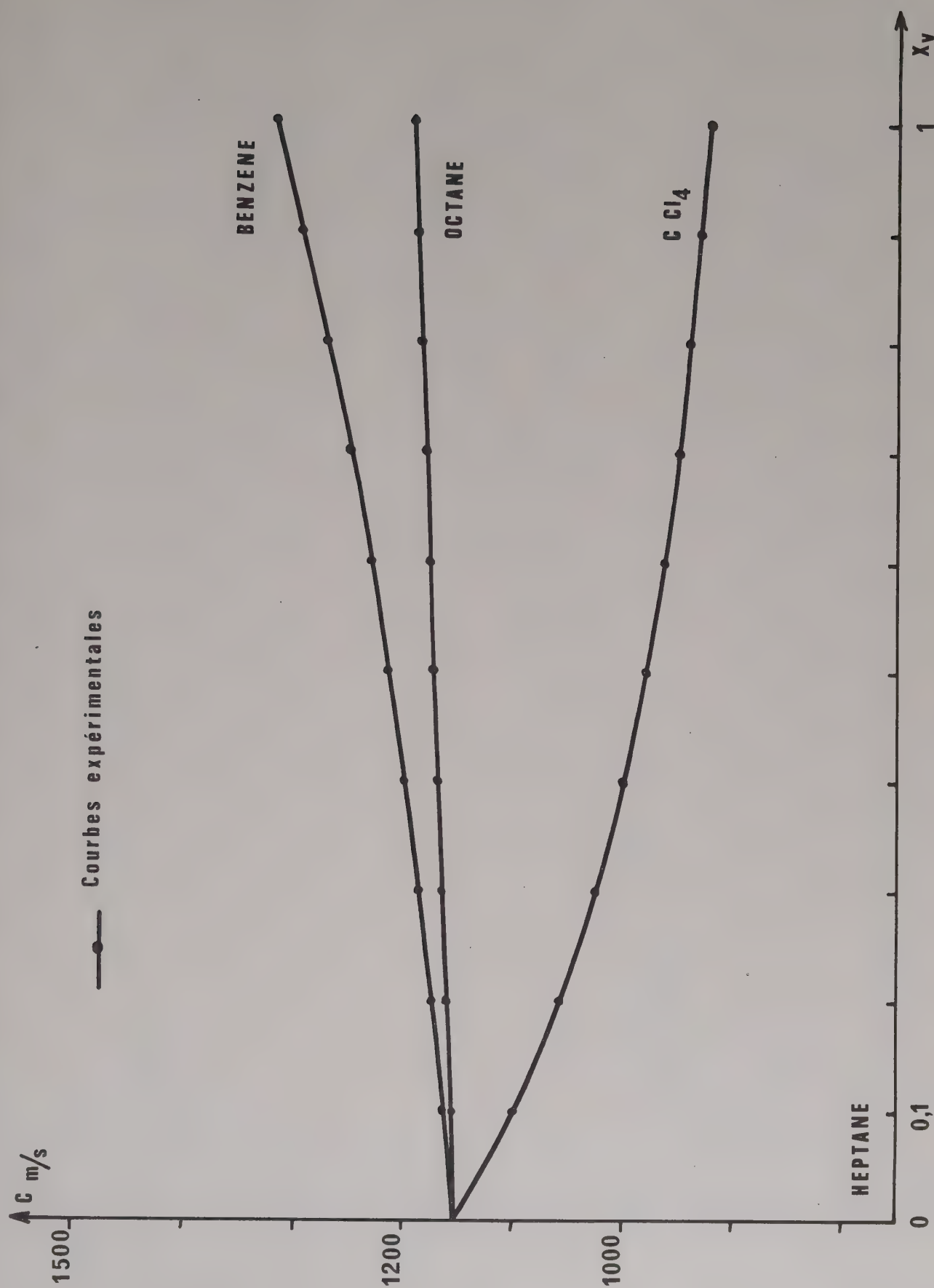


Fig. 17

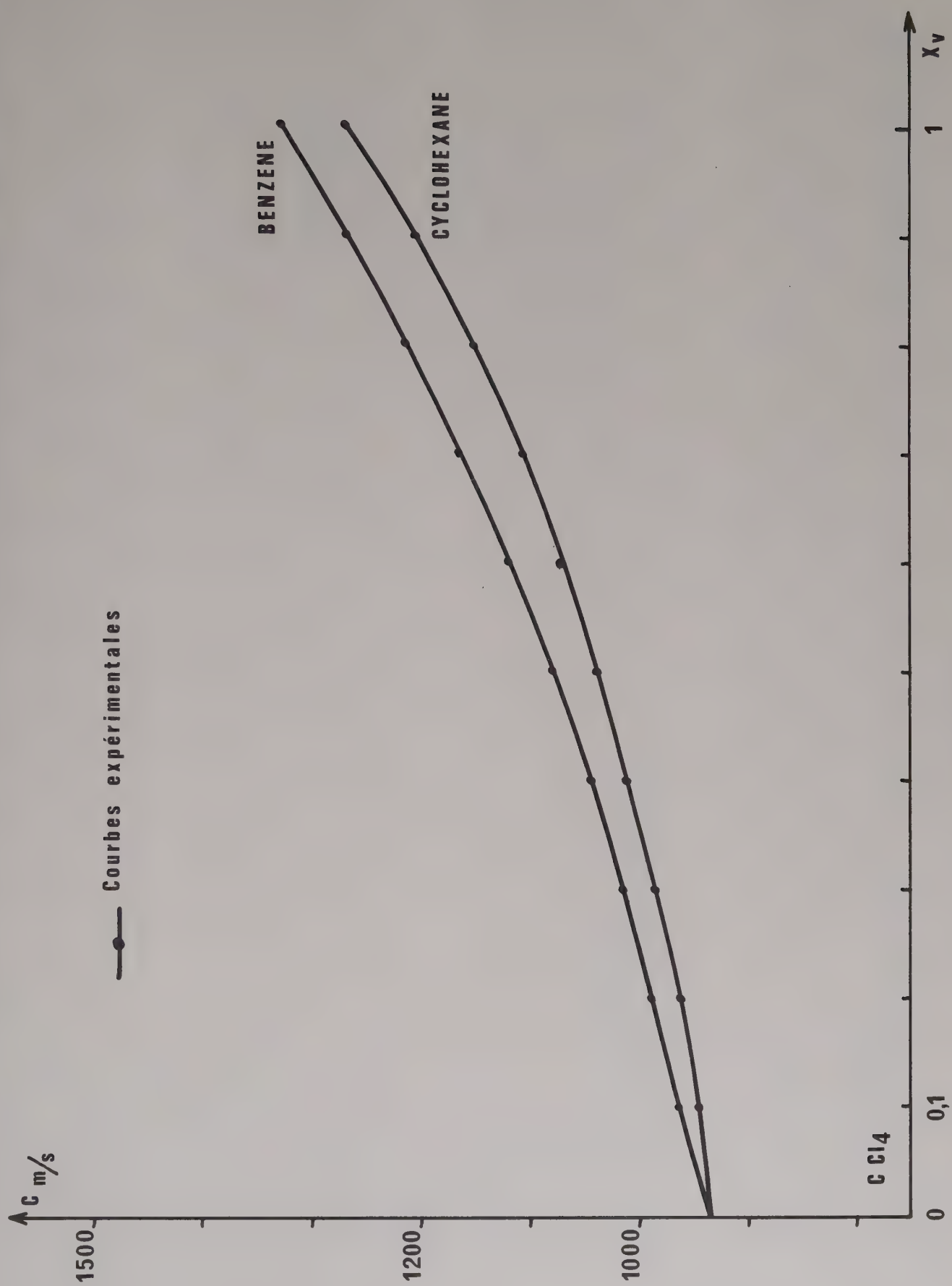


Fig. 18

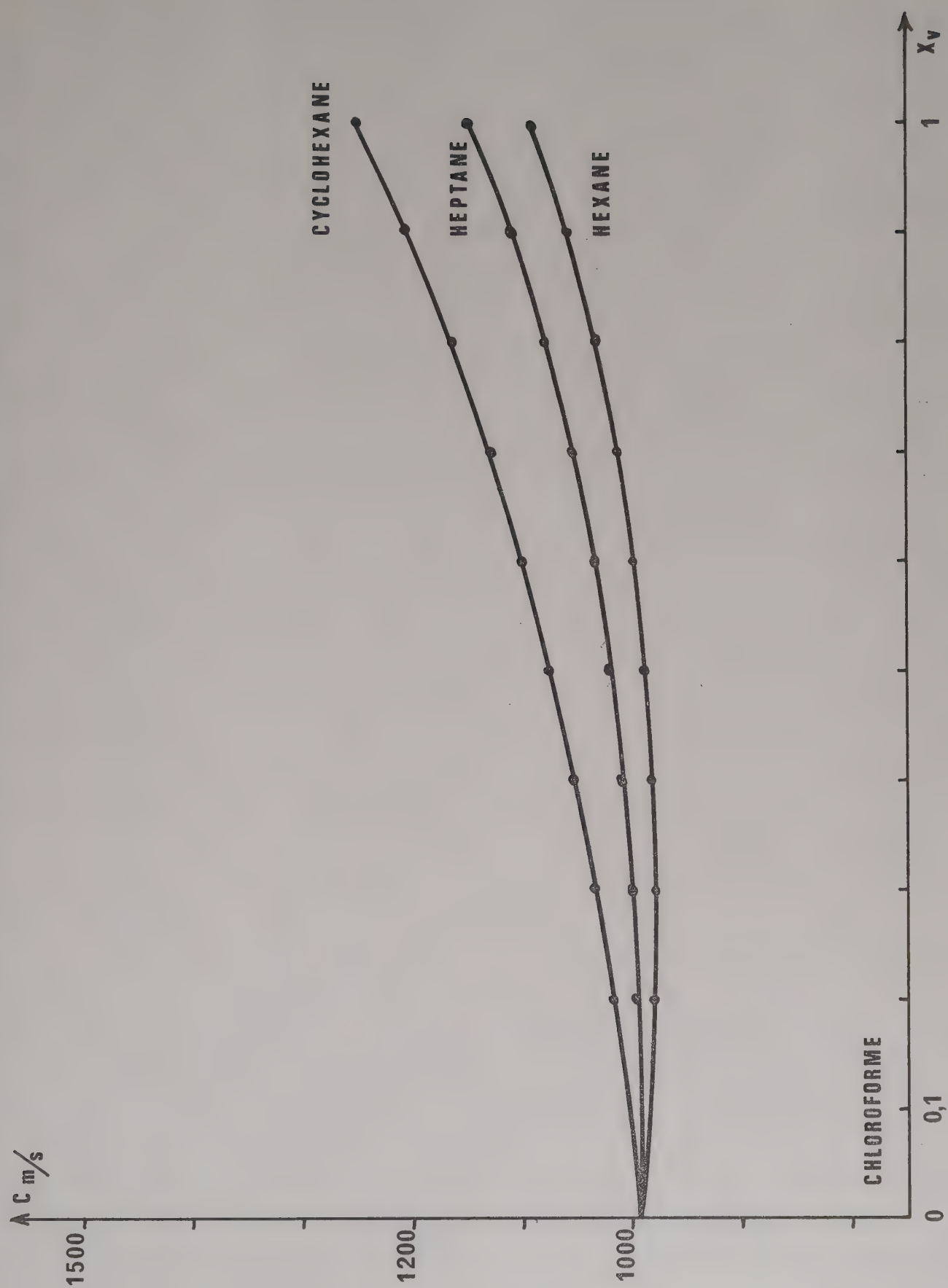


Fig. 19

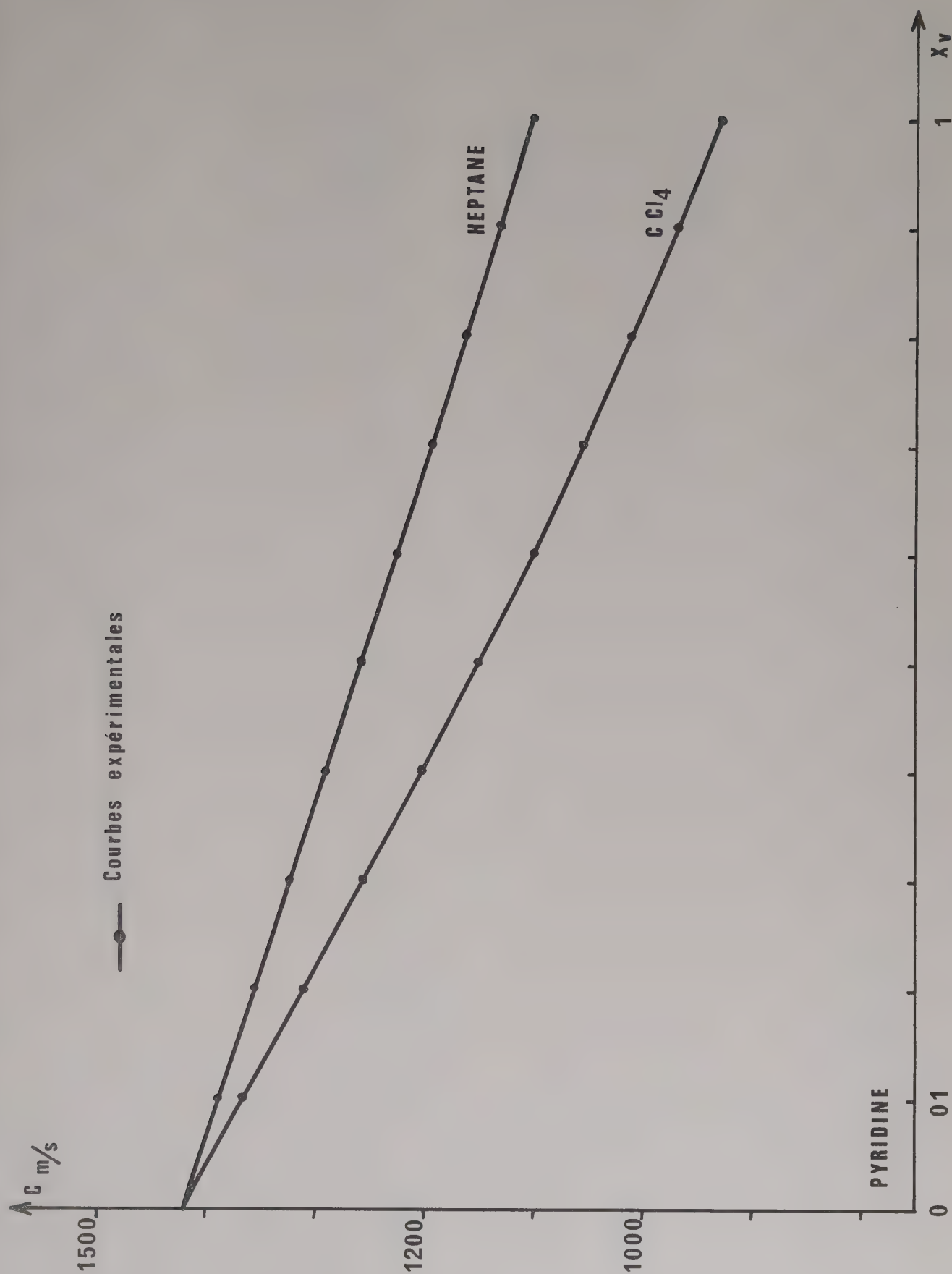


Fig. 20

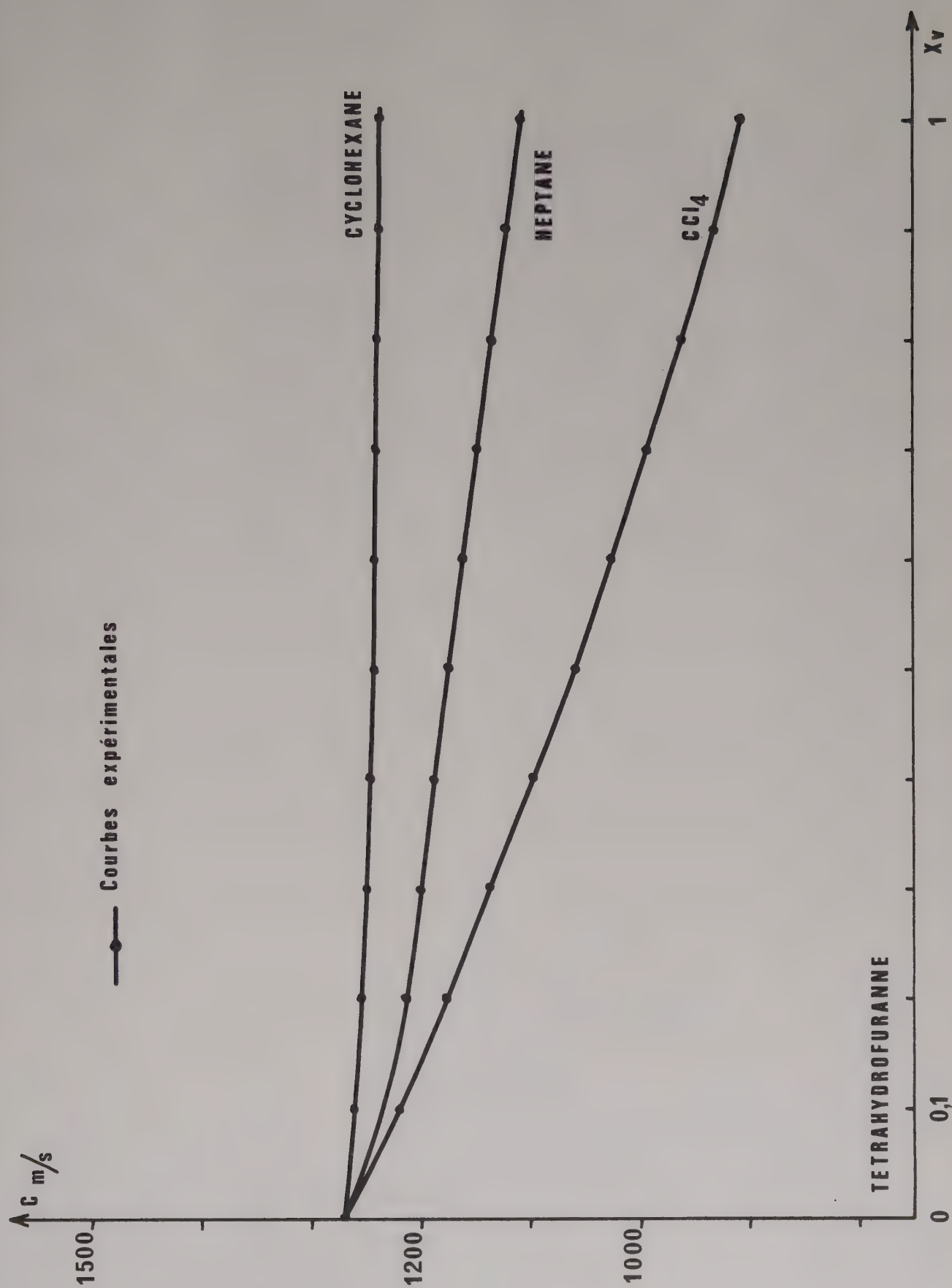


Fig. 21

II - Application de la théorie des milieux feuilletés à certains mélanges de liquides

Nous avons pensé que la théorie des milieux feuilletés pouvait nous conduire à prévoir la compressibilité de certains mélanges de liquides, dans le cas particulier où la compressibilité du mélange varie linéairement avec la concentration volumique. En effet, dans un milieu feuilleté artificiel tel que l'aluminium et l'eau, il n'y a aucune pénétration des deux milieux l'un dans l'autre. La compression d'un tel milieu est donc la somme des compressions de chacun de ses constituants. Or un certain nombre de mélanges de liquides, ne réagissant pas l'un sur l'autre présentent de telles propriétés. Ce fait avait déjà été cité par un certain nombre d'auteurs. (6) (22)

Les résultats que nous avons obtenus expérimentalement sont reportés sur les fig.(22 à 25.)

Les ronds représentant les points expérimentaux, et la courbe en trait plein la droite théorique que l'on devrait obtenir avec les hypothèses ci-dessous.

Nous constatons que dans les cas étudiés :

chloroforme - hexane

chloroforme - heptane

chloroforme - cyclohexane

cyclohexane - octane

cyclohexane - tétrahydrofuranne

heptane - octane

heptane - benzène

tétrachlorure de carbone - heptane

tétrachlorure de carbone - tétrahydrofuranne

l'accord est en général très bon. Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide de la technique expérimentale décrite dans le chapitre précédent. Dans chaque cas, on a mesuré la célérité c et la masse volumique ρ . La compressibilité adiabatique expérimentale a été calculée point par point, à l'aide d'une calculatrice programmable "OLIVETTI P 602" suivant la relation

$$\beta_{ad} = \frac{1}{2}$$

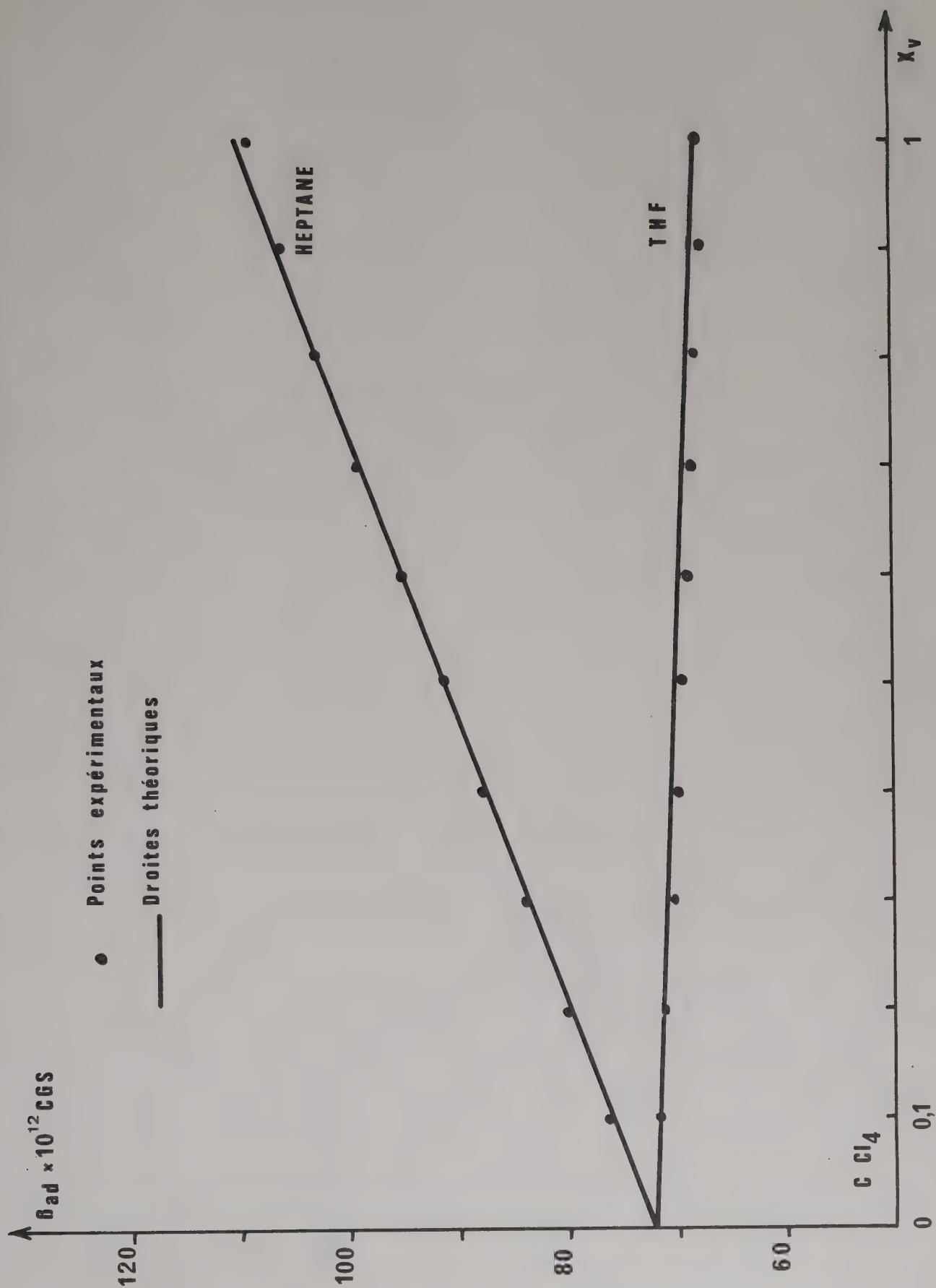


Fig. 22

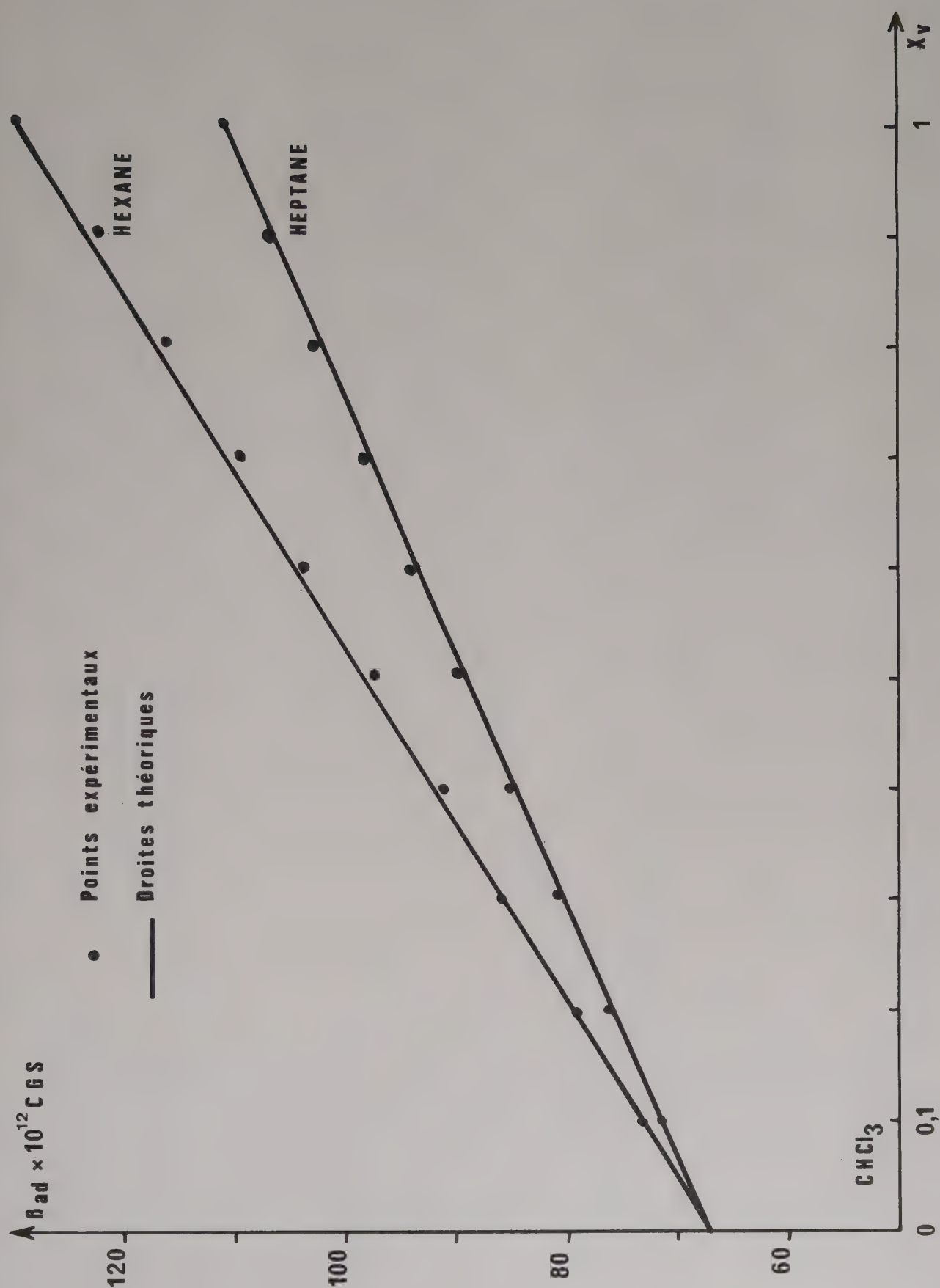


Fig. 23

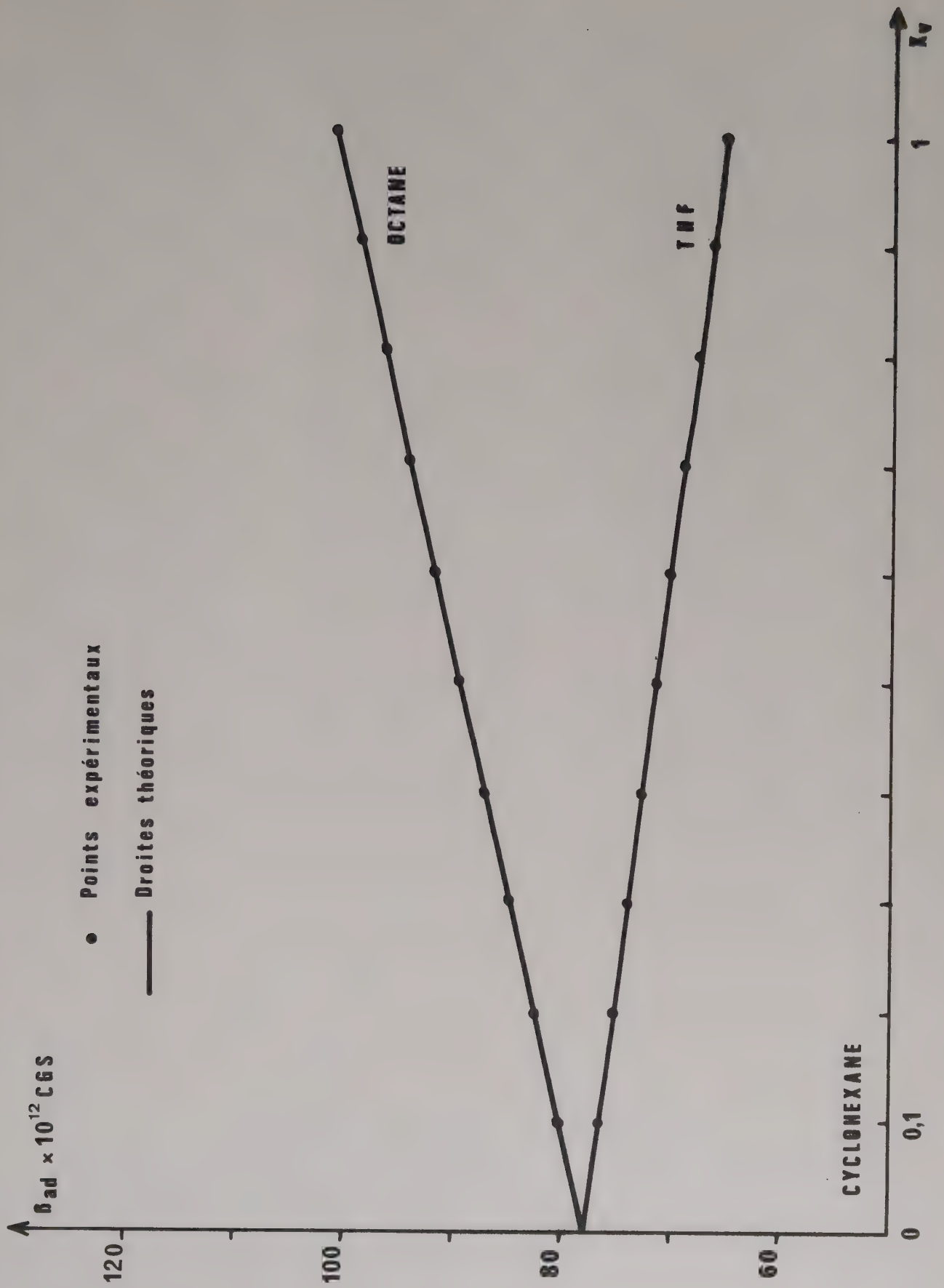


Fig. 24

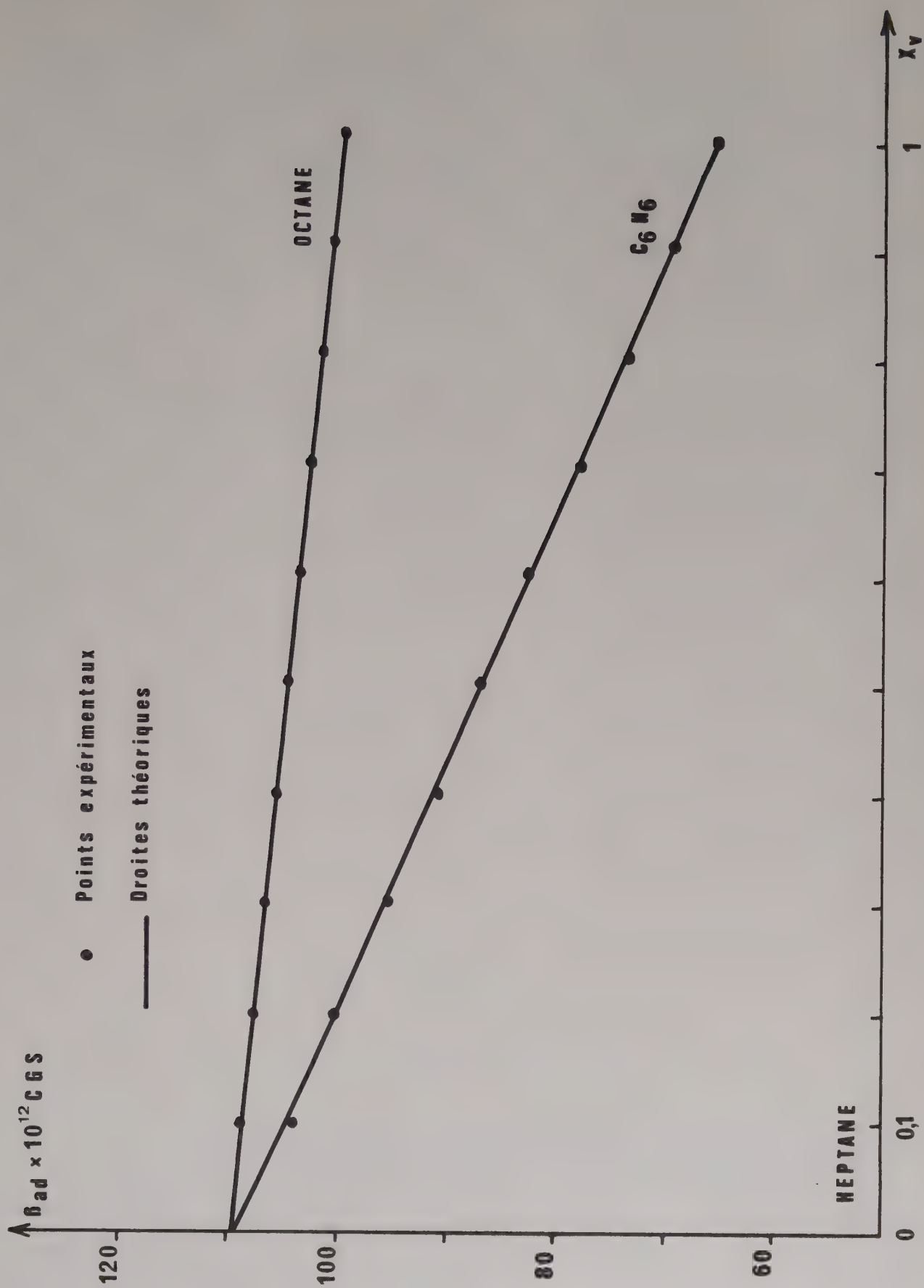


Fig. 25

Pour tous les autres mélanges, cette théorie simplifiée ne convient pas et nous avons utilisé une théorie moléculaire du mélange de deux liquides pour tenter de calculer le coefficient de compressibilité d'un mélange à toute concentration (31).

Cette théorie développée dans le chapitre III donne des résultats qui sont en assez bon accord avec l'expérience.

Discussion des résultats (43)

Dans le cas de mélanges binaires des liquides étudiés, nous constatons que le coefficient de compressibilité varie quasi-linéairement avec la concentration volumique de l'un des constituants de la solution. Ceci impose que le volume total du mélange soit effectivement la somme des volumes des deux constituants V_1 et V_2

$$V = V_1 + V_2$$

$$\text{Posons } V_1 = \alpha V \quad V_2 = (1-\alpha)V \quad 0 < \alpha < 1$$

Par définition, on a

$$\beta_{1ad} = - \frac{1}{V_1} \left(\frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_s \quad \beta_{2ad} = - \left(\frac{\partial V_2}{\partial p} \right)_s$$

$$\beta_{ad} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$$

On obtient donc immédiatement :

$$(II. 1.) \quad \beta_{ad} = \alpha \beta_{1ad} + (1 - \alpha) \beta_{2ad}$$

D'autre part, nous avons constaté que pour les mélanges la masse volumique était une fonction linéaire de la concentration volumique :

$$\rho = \alpha \rho_1 + (1 - \alpha) \rho_2$$

En utilisant la relation :

$$\beta = \frac{1}{\rho c^2}$$

$$(II, 2) \text{ soit : } \frac{1}{c^2} = \beta \cdot \rho = \left[\alpha \rho_1 + (1-\alpha) \rho_2 \right] \left[\alpha \beta_1 + (1-\alpha) \beta_2 \right]$$

Nous allons maintenant montrer que cette relation est solution de l'équation de propagation des ondes ultrasonores dans un milieu feuilleté.

Nous avons montré dans la première partie de cette étude que :

$$(II, 3.) \quad \cos \frac{2\pi N L}{c} = \frac{\cos \frac{2\pi N L_1}{c_1}}{\cos \phi} \cos \left(\frac{2\pi N L_2}{c_2} + \phi \right)$$

$$(II, 4.) \quad \text{avec } \operatorname{tg} \phi = \frac{\rho_2^2 c_2^2 + \rho_2^2 c_2^2}{2 \rho_1 \rho_2 c_1 c_2} \operatorname{tg} \frac{2\pi N L_1}{c_1}$$

c_1 et c_2 étant les célérités des milieux 1 et 2, L_1 et L_2 , les épaisseurs des feuillets de 1 et 2 avec $L = L_1 + L_2$

Si nous faisons tendre le milieu feuilleté vers un milieu continu, nous aboutissons à un milieu homogène à la limite, dans lequel L , L_1 et L_2 deviennent tous trois très petits tout en conservant les relations suivantes :

$$L = L_1 + L_2 \text{ et } L_1 = \alpha L \quad L_2 = (1 - \alpha) L.$$

En effet, le feuillet élémentaire a un volume $(L_1 + L_2) S$, et le rapport des volumes entre feuillets de 1 et 2 tend vers la concentration volumique.

Dans le cas, la quantité $\frac{2\pi N L}{c}$ tend vers zéro et

nous pouvons appliquer un développement limité à l'équation de propagation. Il vient alors en limitant le développement au deuxième ordre :

$$(II, 5.) \quad \operatorname{tg} \phi = \phi = \frac{\rho_1^2 c_1^2 + \rho_2^2 c_2^2}{2 \rho_1 \rho_2 c_1 c_2} \frac{2\pi N \alpha L}{c_1}$$

$$1 - \frac{1}{2} \left[\frac{2\pi N L}{c_1} \right]^2 = \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi N \alpha L}{c_1} \right)^2 \right] \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi N (1-\alpha) L}{c_2} + \phi \right)^2 \right] \cdot \left[1 + \frac{\phi^2}{2} \right]$$

Soit en simplifiant et en remplaçant ϕ par sa valeur :

$$(II.6) \quad \frac{1}{c^2} = \frac{\alpha}{c_1^2} + \frac{1-\alpha}{c_2^2} + \alpha(1-\alpha) \left[\rho_1 \beta_2 + \rho_2 \beta_1 \right]$$

C'est bien la même équation que celle obtenue précédemment (II.2). Cette représentation semble donc convenir chaque fois que dans un mélange binaire de liquides, les contractions du volume global lors du mélange sont négligeables et qu'on peut encore écrire que les volumes sont additifs. D'autre part, cette représentation a également l'avantage de montrer que tant que nous restons loin des fréquences de résonance propres des molécules ($\omega \ll \omega_{\text{relaxation}}$) la célérité est indépendante de la fréquence (25) (26) (27)

Néanmoins, ce type de représentation très simple ne peut pas rendre compte de la complexité des phénomènes dus au mélange de deux liquides lorsqu'il y a contraction en volume lors du mélange. Dans tous les cas où la compressibilité adiabatique n'est pas linéaire, il faut tenir compte de cette contraction en volume. Nous développons une théorie fondée sur l'étude de l'énergie interne des solutions en relation avec la contraction lors du mélange, pour expliquer les variations observées du coefficient de compressibilité adiabatique.

III - Etude théorique de la compressibilité adiabatique
d'un mélange de deux liquides, l'un étant non polaire
et non auto-associé :

A - Mélanges de deux liquides non polaires et non auto-
associés :

1°) Principe :

Un travail commencé par P. BOULE au Laboratoire de chimie théorique de l'Université de NANCY I, laissait prévoir une relation entre le changement de volume constaté lors du mélange de deux liquides, et l'énergie de cohésion des liquides dans le mélange (13). Dans son étude P. BOULE s'est surtout intéressé au volume d'excès et a pu attribuer le changement de volume observé lors du mélange à la variation de l'énergie de dispersion et de l'énergie électrostatique dipolaire provoquée par le mélange.

Dans notre étude, nous avons utilisé les résultats de P. BOULE et J. BARRIOL (8) (12) pour calculer la compressibilité adiabatique d'un mélange de deux liquides, connaissant la compressibilité adiabatique de chacun des constituants du mélange. Le coefficient de compressibilité isotherme β est relié à l'énergie interne du mélange par la relation :

$$\frac{1}{\beta} = V \left(\frac{\partial^2 W}{\partial V^2} \right)_T$$

et le coefficient de compressibilité adiabatique est obtenu par la relation $\beta = \gamma \beta_{ad}$

avec $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Il nous faut donc connaître l'énergie interne du mélange à une concentration quelconque et ensuite calculer la dérivée seconde par rapport au volume à température constante pour obtenir β .

L'énergie interne du mélange est la somme de

l'énergie de cohésion de LONDON et de l'énergie de répulsion de LENNARD-JONES, pour un mélange de liquides non polaires et non auto-associés.

L'énergie de cohésion de LONDON est prise sous la forme :

$$W_L = - \frac{3N}{8} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}$$

N est le nombre d'Avogadro. Cette relation suppose que l'énergie de LONDON d'un mélange peut être représentée comme somme des contributions des deux constituants, chacune d'elles étant calculée par la relation de LINDER (8) (28) (29) ΔE_1 et ΔE_2 sont les énergies de transition électronique respectivement des molécules 1 et 2, ces transitions étant supposées uniques à partir de l'état fondamental, et inchangées lors du mélange (nous examinerons plus loin la possibilité d'en obtenir une valeur approchée).

n est l'indice de réfraction du mélange.

L'énergie de répulsion de LENNARD-JONES est prise sous sa forme classique : (30)

$$W_r = x_1 A_1 \left(\frac{V_{o1}}{V_1} \right)^{r_1} + x_2 A_2 \left(\frac{V_{o2}}{V_2} \right)^{r_2}$$

A_1, r_1, A_2, r_2 , étant des constantes caractéristiques des corps purs 1 et 2.

Pour calculer β , nous suivons la démarche suivante : nous commençons par exprimer la condition d'équilibre du mélange qui correspond au minimum de l'énergie libre, soit de façon approchée au minimum de W .

Ceci nous donne deux équations (la troisième étant linéairement dépendante des deux autres).

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\partial W}{\partial V_1} = \frac{\partial W}{\partial V_2} = 0$$

Ces équations permettent de calculer deux relations entre A_1 , A_2 , r_1 , r_2 , ΔE_1 et ΔE_2 .

L'évaluation de ΔE_1 et ΔE_2 se fait ensuite en comparant l'énergie de cohésion de LONDON à l'énergie molaire de vaporisation des deux liquides purs.(31).

En dérivant une deuxième fois, on obtient le coefficient de compressibilité du mélange et en appliquant cette relation aux deux corps 1 et 2 purs, on obtient deux nouvelles relations entre A_1 , A_2 , r_1 , r_2 . Avec les quatre relations ainsi obtenues entre A_1 , A_2 , r_1 , r_2 , on peut calculer ces quatre grandeurs et déterminer β à toute concentration.

2°) Calcul détaillé : (32)

a) Conditions d'équilibre du mélange

On a :

$$(III, 1) \quad W = x_1 A_1 \left(\frac{v_{o1}}{v_1} \right)^{r_1} + x_2 A_2 \left(\frac{v_{o2}}{v_2} \right)^{r_2} - \frac{3}{8} \mathcal{N} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}$$

Calcul de $\frac{\partial W}{\partial V}$:

$$\frac{\partial W}{\partial V} = -x_1 A_1 \frac{v_{o1}^{r_1}}{v_1^{r_1+1}} \frac{\partial v_1}{\partial V} - x_2 A_2 \frac{v_{o2}^{r_2}}{v_2^{r_2+1}} \frac{\partial v_2}{\partial V} - \frac{3}{8} \mathcal{N} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \frac{\partial}{\partial n^2} \left(\frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \right) \frac{\partial n^2}{\partial V}$$

Il nous faut maintenant calculer :

$$\frac{\partial W_1}{\partial V} , \quad \frac{\partial W_2}{\partial V} \quad \text{et} \quad \frac{\partial n^2}{\partial V}$$

L'équilibre entre les deux constituants du mélange exige

$$\text{que l'on ait} \quad \frac{\partial W}{\partial V_1} = \frac{\partial W}{\partial V_2} = \frac{\partial W}{\partial V} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial V_1} = & -x_1 A_1 r_1 \frac{V_{o1}^{r_1}}{V_1^{r_1+1}} - \frac{3}{8} \mathcal{N} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \cdot \\ & \cdot \frac{\partial}{\partial n^2} \left[\frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \right] \times \frac{\partial n^2}{\partial V_1} \end{aligned}$$

Pour calculer $\frac{\partial n^2}{\partial V_1}$ on utilise la relation de Lorentz-Lorentz

$$\frac{\epsilon^\infty - 1}{\epsilon^\infty + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i \frac{4}{3} \pi N_i \alpha_i = \frac{4\pi}{3} (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \quad (33)$$

N_1 et N_2 étant le nombre de molécules de 1 et 2 dans la solution

$$N_1 = \frac{x_1}{V} , \quad N_2 = \frac{x_2}{V} , \quad N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1$$

En dérivant par rapport à V_1 on tire :

$$\frac{\partial}{\partial V_1} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha_1 \frac{\partial N_1}{\partial V_1} + \alpha_2 \frac{\partial N_2}{\partial V_1} \right) = \frac{\partial}{\partial n^2} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{\partial n^2}{\partial V_1}$$

Les relations donnant N_1 et N_2 donnent par dérivation

$$\frac{\partial N_1}{\partial V_1} = -N_1^2, \quad \frac{\partial N_1}{\partial V_2} = -N_1 N_2, \quad \frac{\partial N_2}{\partial V_2} = -N_2^2$$

En remplaçant dans la formule dérivée de la relation de Lorentz-Lorentz, on trouve finalement : (34)

$$\frac{1}{N_1} \frac{\partial n^2}{\partial V_1} = \frac{1}{N_2} \frac{\partial n^2}{\partial V_2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3}$$

On en déduit :

$$\frac{\partial W_L}{\partial V_1} = \frac{9 N_1 \mathcal{N}^2}{8} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \frac{(n^2 - 1)^2 (n^2 + 1)}{(2n^2 + 1)^2 (n^2 + 2)}$$

Nous posons :

$$(III, 2) \quad Y(n^2) = \frac{9 \mathcal{N}^2 (n^2 - 1)^2 (n^2 + 1)}{8 (2n^2 + 1)^2 (n^2 + 2)^2}$$

On obtient donc :

$$(III, 3) \quad \frac{\partial W}{\partial V_1} = 0 = -x_1 A_1 r_1 \frac{V_{o1}^{r_1}}{V_1^{r_1+1}} + x_1 N_1 Y \Delta E_1 + x_2 N_2 Y \Delta E_2$$

$$\frac{\partial W}{\partial V_2} = 0 = -x_2 A_2 r_2 \frac{V_{o2}^{r_2}}{V_2^{r_2+1}} + x_1 N_1 Y E_1 + x_2 N_2 Y \Delta E_2$$

En remarquant que $\frac{N_1}{N_2} = \frac{x_1}{x_2}$ on obtient les relations :

$$(III, 4) \quad A_1 r_1 \frac{V_{o1}^{r_1}}{r_1 + 1} = N_1 Y \Delta E_1 + N_2 Y \Delta E_2$$

$$A_2 r_2 \frac{V_{o2}^{r_2}}{r_2 + 1} = N_1 Y \Delta E_1 + N_2 Y \Delta E_2$$

Pour les deux corps purs les relations deviennent :

$$(III, 5) \quad \frac{A_1 r_1}{V_{o1}} = N_{o1} Y_{o1} \Delta E_1$$

$$\frac{A_2 r_2}{V_{o2}} = N_{o2} Y_{o2} \Delta E_2$$

En retranchant membre à membre les équations I et II on obtient :

$$(III, 6) \quad \frac{r_1(r_1+1)A_1}{V_{o1}^2} (V_1 - V_{o1}) = N_{o1} Y_{o1} \Delta E_1 - Y(N_1 \Delta E_1 + N_2 \Delta E_2)$$

$$\frac{r_2(r_2+1)A_2}{V_{o2}^2} (V_2 - V_{o2}) = N_{o2} Y_{o2} \Delta E_2 - Y(N_1 \Delta E_1 + N_2 \Delta E_2)$$

b) Calcul de A_1 et A_2

Soit β_{o1} le coefficient de compressibilité isotherme du liquide 1 pur :

$$\frac{1}{\beta_{o1}} = - V_{o1} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{1, o1} = V_{o1} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial V_{1, o1}^2} \right)$$

$$W_1 = A_1 \left(\frac{V_{o1}}{V_1} \right)^{r_1} - \frac{3}{8} \mathcal{N}_{\Delta E_1} \left[\frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} \right]_{o1}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial V_1^2} = r_1 \frac{A_1}{V_{o1}^2} \left[r_1 + 1 - \frac{14n^4 + 26n^2 + 14}{3(n^2+1)(2n^2+1)} \right]_{o1}$$

Nous posons :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial V_1^2} = \frac{r_1 A_1}{V_{o1}^2} (r_1 - \phi_{o1}), \phi_{o1} \text{ étant une fonction de } n^2.$$

On en déduit :

$$(III, 7) \quad \frac{1}{\beta_{o1}} = \frac{r_1 (r_1 - \phi_{o1}) A_1}{V_{o1}}$$

Remplaçons dans A_1 et A_2 tirés de la relation précédente

dans la relation (III,6) en tenant compte de

$N_{o1} V_{o1} = N_{o2} V_{o2} = 1$ et en posant $V_1 - V_{o1} = \Delta V_1$ et

$V_2 - V_{o2} = \Delta V_2$ il vient alors :

$$\left[\frac{r_1 + 1}{r_1 - \phi_{o1}} \right] \cdot \frac{\Delta V_1}{\beta_{o1}} - Y_{o1} \Delta E_1 = Y V_{o1} (N_1 \Delta E_1 + N_2 \Delta E_2)$$

On peut encore transformer le deuxième membre de l'équation en remplaçant N_1 et N_2 en fonction de x_1 et x_2 :

$$(III, 7) \quad \frac{r_1 + 1}{r_1 - \phi_{o1}} \frac{\Delta V_1}{\beta_{o1}} - Y_{o1} \Delta E_1 = \frac{Y V_{o1} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2)}{x_1 (V_{o1} + \Delta V_1) + x_2 (V_{o2} + \Delta V_2)}$$

$$\left[\frac{r_2+1}{r_2-\phi_{o2}} \right] \frac{\Delta V_2}{\beta_{o2}} - Y_{o2} \Delta E_2 = YV_{o2} \frac{(x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2)}{x_1 (V_{o1} + \Delta V_1) + x_2 (V_{o2} + \Delta V_2)}$$

Si on peut déterminer les caractéristiques des corps purs ($r_1, r_2, \Delta E_1, \Delta E_2, V_{o1}, V_{o2}, n_1^2, n_2^2$)

on peut alors résoudre ce système de deux équations à deux inconnues qui conduit à la détermination de ΔV_1 et ΔV_2 .

Pour faire ce calcul, il est nécessaire de connaître ΔE_1 et ΔE_2 . Or, ces valeurs de l'énergie de transition électronique ne sont en général pas connues. Il a été montré qu'elles correspondent à une transition de force d'oscillation voisine de 1, dont la longueur d'onde est comprise entre 0,1 et 0,2 μm , dans un domaine difficilement atteint par les spectrosopes à ultraviolet. (29)

J. BARRIOL et P. de MONTGOLFIER (31) ont montré que l'on pouvait comparer l'énergie molaire de vaporisation à l'énergie de London et de l'énergie d'interaction dipole-dipole et dipole-dipole induit (termes de DEBYE et KEESOM) (34).

Cela revient à supposer que le travail des forces de répulsion à court rayon d'action est négligeable devant le travail des forces de cohésion lorsqu'on disperse les molécules à l'infini. Cette approximation a été justifiée par P. DE MONTGOLFIER tant pour les liquides non polaires que pour les liquides polaires, notamment dans les quelques cas où on connaît ΔE par mesure spectroscopique, on peut en déduire la chaleur molaire de vaporisation avec une bonne précision. De même les variations de la chaleur de vaporisation avec la température sont bien représentées en les calculant à partir des variations de n^2 avec la température

C) Détermination de ΔE_1 et ΔE_2 :

Pour un liquide non polaire, on peut assimiler W_2 à l'énergie molaire de vaporisation :

$$U = L - RT = W_L = - \frac{3}{8} \Delta E \frac{\int_0^\infty (n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}$$

Connaissant les différentes valeurs de U pour les corps purs (35) (36), on peut alors déterminer les ΔE correspondants. Nous avons calculé en électrons - volts les valeurs de ΔE pour quelques liquides. A titre de comparaison, nous donnons la valeur de I, potentiel d'ionisation (28).

	ΔE	I
n - pentane	17,04	10,55
n - hexane	18,95	10,48
n - heptane	21,17	10,35
n - octane	23,25	10,24
cyclohexane	16,32	9,88
Ccl_4	14,24	11,47
C_6H_6	13,05	9,25

D) Détermination de r :

L'exposant du terme répulsif de LENNARD-JONES peut être déterminé par l'équation (III, 5) page 57 . Il avait été déjà admis par plusieurs auteurs que la valeur de cet exposant variait suivant le liquide considéré. Il semble logique de rattacher la valeur de r à la compressibilité du liquide et à son énergie de vaporisation. (37)

La relation (III, 5) nous donne :

$$\frac{A_1 r_1}{V_{o1}} = N_{o1} Y_{o1} \Delta E_1$$

En remplaçant A_1 par sa valeur :

$$A_1 = \frac{V_{o1}}{\beta_{o1} r_1 (r_1 - \phi_{o1})}$$

On en tire :

$$(III,8) \quad r_1 = \phi_{o1} + \frac{V_{o1}}{Y_o \beta_{o1} \Delta E_1}$$

On peut donc calculer la valeur de r , connaissant n^2 , V_o , β_o , et ΔE pour un liquide pur non polaire. Voici les valeurs calculées pour les corps précédemment mentionnés :

corps étudié	r
n-pentane	2,8
n-hexane	3,3
n-heptane	3,4
n-octane	3,6
cyclohexane	3,5
Ccl_4	3,4
Benzène	3,3

Les valeurs obtenues sont très vraisemblables, sauf peut être pour le benzène, mais dans ce cas l'énergie de cohésion ne se réduit pas à l'énergie de London et le modèle utilisé est certainement insuffisant. On remarquera également que pour les carbures saturés, l'exposant du terme répulsif varie en sens inverse de la compressibilité.

E) Etude de la compressibilité des solutions :

Nous reprenons la relation : $\frac{1}{\beta} = V_o \left(\frac{\partial^2 W}{\partial V^2} \right)_T$

que nous appliquons à la solution :

$$W = x_1 A_1 \left(\frac{V_{o1}}{V_1} \right)^{r_1} + x_2 A_2 \left(\frac{V_{o2}}{V_2} \right)^{r_2} - \frac{3}{8} \sum (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)}$$

Pour calculer $\frac{\partial^2 W}{\partial V^2}$ il nous faut connaître $\frac{\partial^2 W}{\partial V_1^2}$ et $\frac{\partial^2 W}{\partial V_2^2}$ ce

qui implique que l'on puisse calculer $\frac{\partial V_1}{\partial V}$ et $\frac{\partial V_2}{\partial V}$

On les obtient de la façon suivante :

Les relations III, 5 imposent pour une solution :

$$A_1 r_1 \frac{\frac{V_{o1}}{r_1+1}}{V_1} = A_2 r_2 \frac{\frac{V_{o2}}{r_2+1}}{V_2} = K$$

En dérivant cette relation on obtient :

$$(r_1+1) \frac{\partial V_1}{V_1} = (r_2+1) \frac{\partial V_2}{V_2} = 0$$

$$\text{avec } dV = x_1 dV_1 + x_2 dV_2$$

d'où on tire :

$$\frac{dV_1}{dV} = \frac{V_1}{r_1+1} \left[\frac{x_1 V_1}{r_1+1} + \frac{x_2 V_2}{r_2+1} \right]^{-1}$$

$$\text{Nous posons } DV = \left[\frac{x_1 V_1}{r_1+1} + \frac{x_2 V_2}{r_2+1} \right]$$

$$\text{donc : } \frac{dV_1}{dV} = \frac{V_1}{(r_1+1)DV} \quad dV_2 = \frac{V_2}{(r_2+1)DV}$$

Le calcul de la dérivée seconde conduit alors à l'expression :

$$(III, 9) \quad \frac{1}{\beta} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial V^2} \right)_T = \frac{K}{D} - \frac{3}{8V} (x_1 \Delta E_1 + x_2 E_2) \zeta(n^2)$$

$$\text{avec } \zeta(n^2) = \frac{(n^2-1)^2 (14n^4 + 26n^2 + 14)}{(2n^2+1)^3 (n^2+2)}$$

Si on pose $\Delta E = x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2$ on obtient alors :

$$(III, 10) \quad \frac{1}{\beta} = \frac{K}{D} - \frac{3}{8} \cdot \frac{\mathcal{N}}{V} ; \Delta E \quad \zeta(n^2)$$

Cette relation permet de calculer le coefficient de compressibilité isotherme d'un mélange de deux liquides non polaires et non auto-associés en connaissant les énergies de transition pour chacun des corps purs et l'indice de réfraction du mélange. Le calcul a été effectué sur ordinateur IBM 1800 et nous donnons en annexe le programme de calcul correspondant. Nous avons utilisé une vérification de nos hypothèses au cours du calcul :

Pour le liquide (1) pur on a :

$$D_{01} \left[\frac{1}{\beta_{01}} + \frac{3}{8V_{01}} \Delta E_1 \zeta_{01} \right] = \frac{r_1 A_1}{V_{01}} \quad \text{avec } D_{01} = \frac{1}{r_1 + 1}$$

On en déduit que la valeur commune de K pour un mélange s'écrit en tenant compte des relations (I).

$$\begin{aligned} (III, 11) \quad K &= D_{01} \left[\frac{1}{\beta_{01}} + \frac{3\mathcal{N}}{8V_{01}} \Delta E_1 \zeta_{01} \right] \left[\frac{V_{01}}{V_1} \right]^{r_1+1} \\ &= D_{02} \left[\frac{1}{\beta_{02}} + \frac{3\mathcal{N}}{8V_{02}} \Delta E_2 \zeta_{02} \right] \left[\frac{V_{02}}{V_2} \right]^{r_2+1} \\ &= D \left[\frac{1}{\beta} + \frac{3\mathcal{N}}{8V} \Delta E_4 \zeta. \right] \end{aligned}$$

Dans le programme de calcul, nous avons donc fait apparaître les deux valeurs de K obtenues à partir des caractéristiques du corps (1) et à partir de celle du corps (2). Si le calcul est en défaut, les deux valeurs de K ainsi obtenues sont différentes. Nous donnons en annexe (2) un tableau des

valeurs de K ainsi calculées pour différents mélanges. Les courbes représentatives de β ont été calculées en utilisant une expression symétrique en x_1 et x_2 qui présente l'intérêt d'être vérifiée pour $x_1 = 0$ et pour $x_2 = 0$, même si les deux demi-termes ne sont pas rigoureusement égaux (en pratique, l'écart entre ces deux demi-termes ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-2}$).

$$(III, 12) \quad D \left[\frac{1}{\beta} + \frac{3\mathcal{N}}{8V} \Delta E \zeta \right] = x_1 D_{o1} \left[\frac{1}{\beta_{o1}} + \frac{3\mathcal{N}}{8V} \zeta_{o1} \right] \left[\frac{v_{o1}}{v_1} \right]^{r_1+1} \\ + x_2 D_{o2} \left[\frac{1}{\beta_{o2}} + \frac{3\mathcal{N}}{8V} \Delta E_2 \zeta_{o2} \right] \left[\frac{v_{o2}}{v_2} \right]^{r_2+1}$$

F) Calcul de β_{ad} :

Le calcul théorique précédemment développé conduit à la compressibilité isotherme et les mesures expérimentales nous donnent la compressibilité adiabatique. Entre les deux compressibilités on a la relation :

$$\beta = \gamma \beta_{ad} = \frac{C_p}{C_v} \beta_{ad}$$

Il nous faut donc calculer γ à toute concentration en remarquant que C_p et C_v sont des grandeurs molaires, on a :

$$C_p = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}$$

$$C_v = x_1 C_{v1} + x_2 C_{v2}$$

$$\text{soit : } \frac{C_p}{C_v} = \frac{x_1 \frac{C_{p1}}{C_{p2}} + x_2}{\frac{x_1}{\gamma_1} \frac{C_{p1}}{C_{p2}} + \frac{x_2}{\gamma_2}}$$

En prenant les valeurs expérimentales de C_{p1} et C_{p2} des corps purs, on constate que les γ des solutions sont des fonctions quasi linéaires de la concentration volumique x_v .
(44) (45).

3°) Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux :

Nous avons voulu vérifier ces calculs théoriques sur un certain nombre de mélanges binaires de liquides. Nous avons mesuré les célérités ultrasonores dans divers mélanges en fonction de la concentration volumique. A partir de ces valeurs de célérité et des valeurs de la masse volumique de ces mélanges, nous avons calculé le coefficient de compressibilité adiabatique expérimental : β_{ad} .

Les mélanges qui ont été ainsi étudiés sont :

- cyclohexane - pentane
- cyclohexane - hexane
- cyclohexane - heptane
- cyclohexane - octane
- heptane - octane
- heptane - benzène
- heptane - tétrachlorure de carbone
- tétrachlorure de carbone - cyclohexane

Le résultat de ces mesures ainsi que le résultat des calculs sont reportés sur les courbes (fig. 26 à fig. 29) en portant en abscisses la fraction volumique apparente.

$$x_v = \frac{V_{o1}}{V_{o1} + V_{o2}}$$

Nous avons également tracé la courbe de compressibilité réduite théorique en fonction de la compressibilité réduite mesurée, en portant en ordonnée la valeur de

$$= \left(\frac{\beta_{ad} - \beta_{ad_1}}{\beta_{ad_1} - \beta_{ad_2}} \right) \quad \text{mesurés}$$

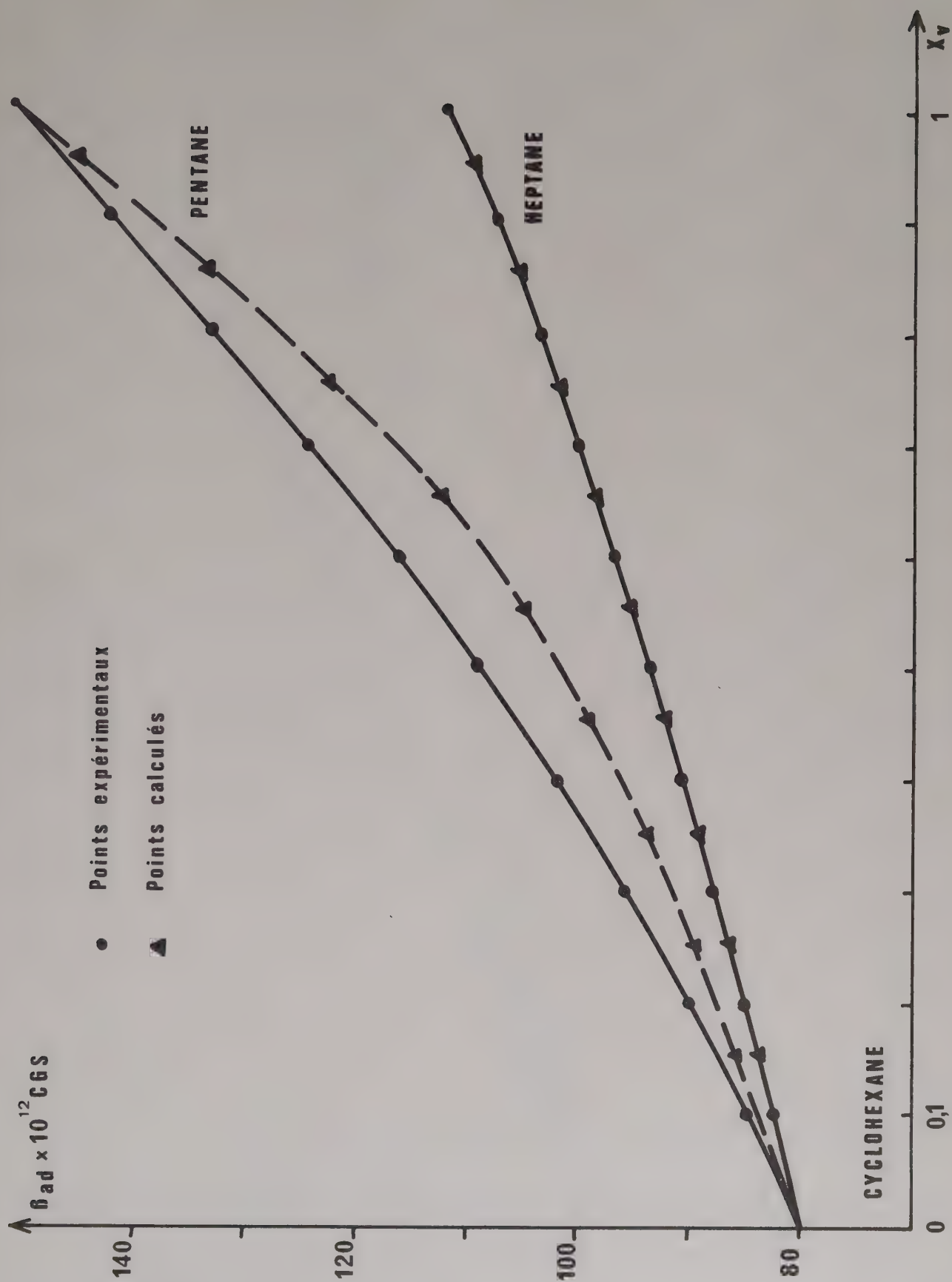


Fig. 26

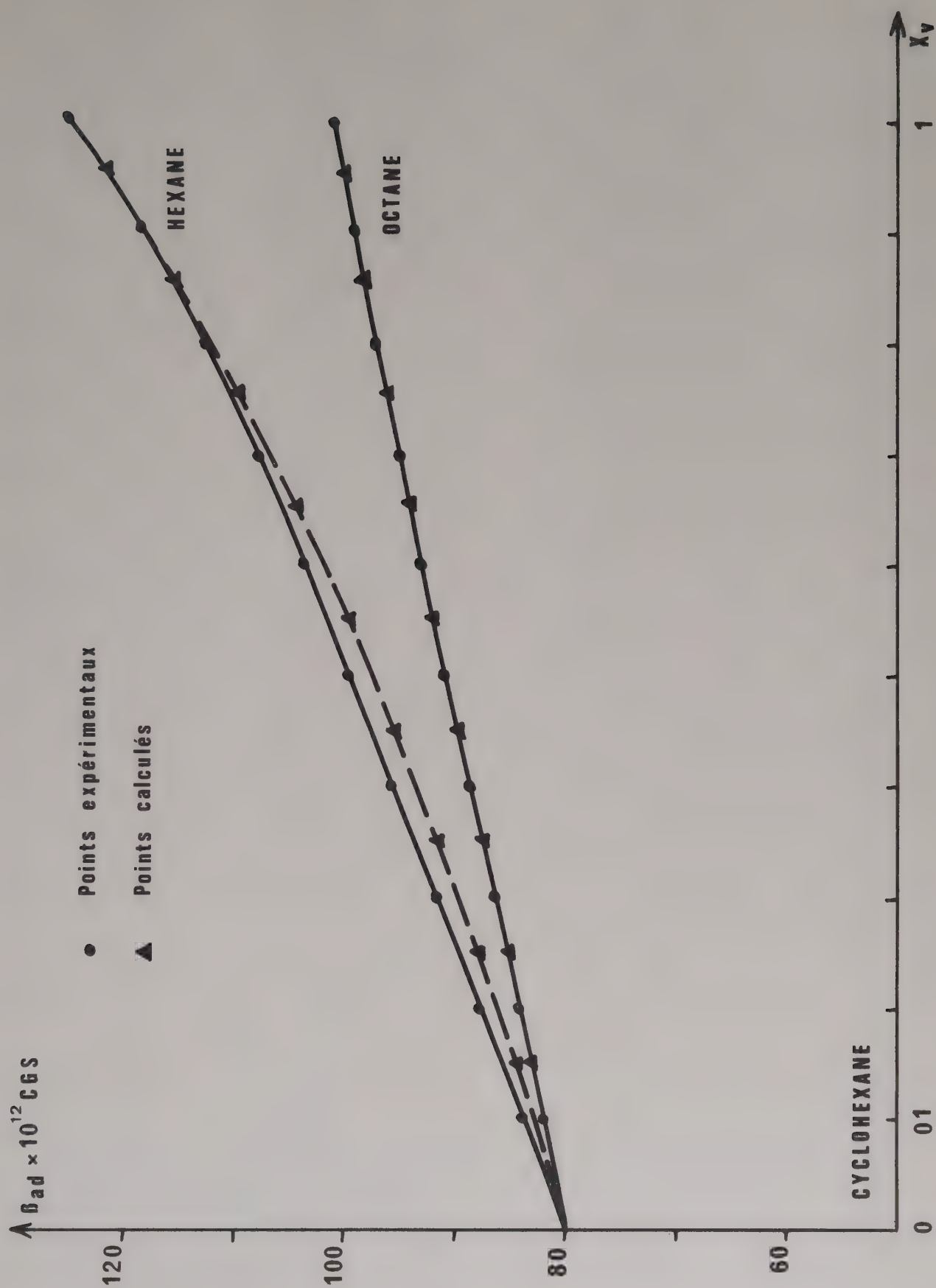


Fig. 27

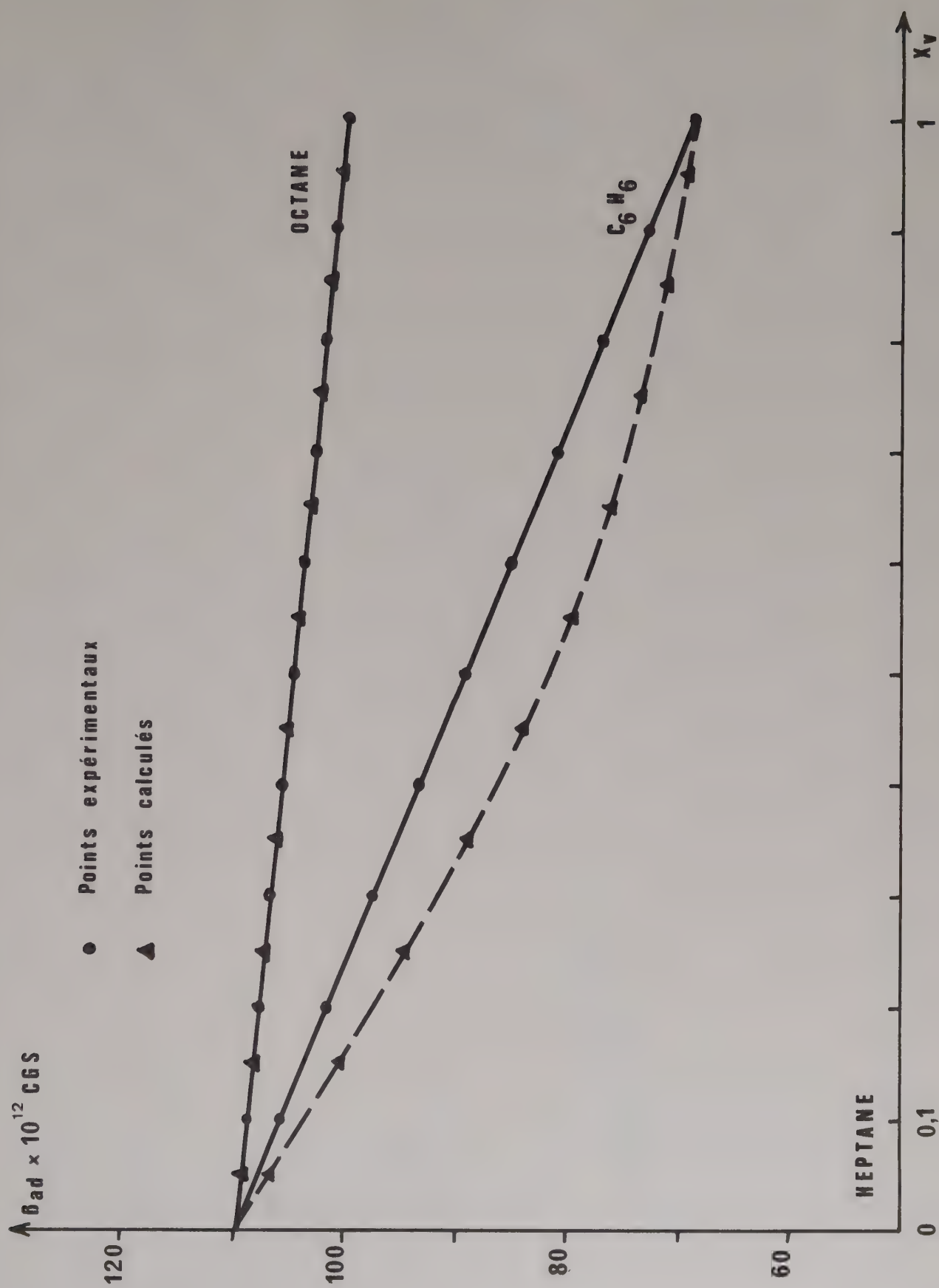


Fig. 28

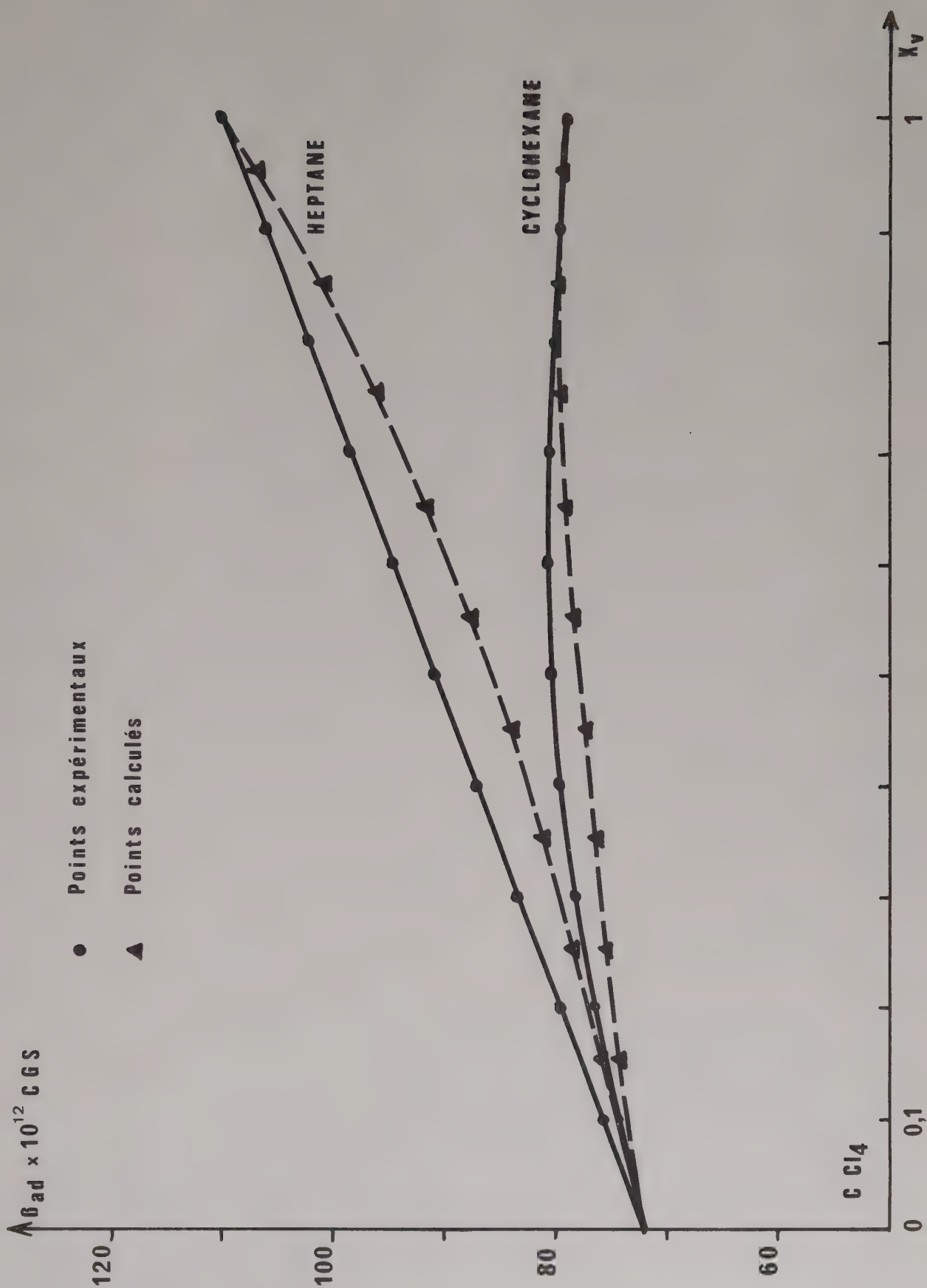


Fig. 29

et en abscisses la valeur de :

$$= \left(\frac{\beta_{ad} - \beta_{ad_1}}{\beta_{ad_1} - \beta_{ad_2}} \right) \quad \text{calculés}$$

Signalons toutefois que ce mode de représentation ne convient pas si $\beta_{ad_1} \approx \beta_{ad_2}$ (cyclohexane - Ccl_4) (fig. 30)

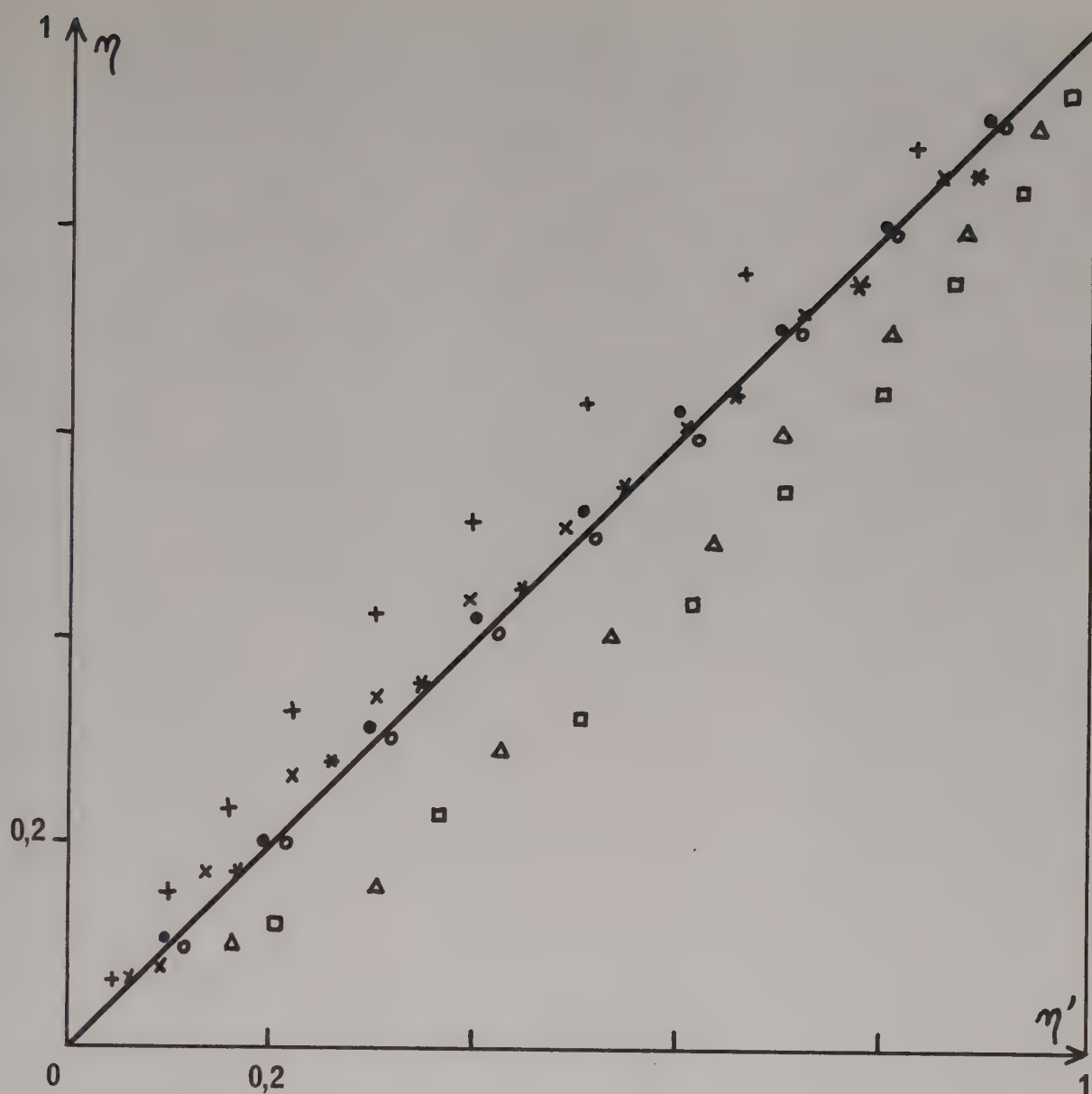
Toutes les mesures ont été effectuées à 20°C. D'autre part il a été montré en effet par de nombreux auteurs que la célérité des ultrasons ne dépendait pas de la fréquence ultrasonore (38) dans le domaine des basses fréquences ($N < 10$ MHz). Ceci nous a permis de constater le bon accord de nos mesures de célérité avec les mesures trouvées dans la littérature, même si ces mesures ont été effectuées à des fréquences ultrasonores légèrement différentes (39) (40) (41).

Sur les figures, nous avons représenté en trait plein les courbes expérimentales, en pointillé la droite obtenue dans le cas de mélanges idéaux, en tirets longs le résultat des calculs effectués selon la théorie développée dans le chapitre III.

Dans l'ensemble, calcul et expérience conduisent à un accord satisfaisant puisque l'on retrouve les excès ou les défauts par rapport à la linéarité. Néanmoins pour la compressibilité les valeurs effectuées calculées sont généralement inférieures aux valeurs mesurées. Nous pensons que les différentes approximations que nous avons faites au cours du calcul en sont l'explication.

La détermination de ΔE à partir de l'énergie de vaporisation et de l'indice de réfraction n'est pas rigoureuse. Cela a d'autant plus d'importance que ΔE est utilisé pour le calcul de l'exposant du terme répulsif. Le choix de l'indice de réfraction dans le visible pour l'énergie de dispersion est arbitraire et peut être serait-il préférable de prendre l'indice dans l'ultra-violet.

Tous les calculs supposent l'idéalité des solutions. Nous n'avons pas tenu compte de la forme des molécules, qui intervient certainement dans le cas des mélanges de molécules de formes très différents (par exemple Ccl_4 et les carbures saturés). (42)



- + pentane - cyclohexane
- x hexane - cyclohexane
- * heptane - cyclohexane
- octane - cyclohexane
- octane - heptane
- Δ tétrachlorure de carbone - heptane
- benzène - heptane

Fig . 30

Dans le cas du benzène, l'énergie de cohésion ne se réduit pas au modèle simple que nous avons utilisé.

Nous aboutissons cependant dans ces mélanges à deux résultats intéressants :

- d'une part, la détermination précise de l'exposant du terme répulsif de LENNARD-JONES, qui était généralement pris antérieurement égal à 4 pour de simples commodités de calcul (30).

- d'autre part, nous aboutissons à une relation permettant d'expliquer en grandeur et en signe les écarts à la linéarité contactés dans les mesures de compressibilité.

Ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants compte tenu des approximations faites.

B - Etude de la compressibilité de mélanges de liquides dont l'un est polaire et l'autre non polaire et non auto-associé

1°) Calcul théorique :

Nous avons voulu étendre les résultats obtenus dans la partie précédente aux liquides polaires. Pour simplifier l'étude, nous n'avons considéré que des mélanges contenant un liquide polaire et un liquide non polaire. Il faut dans ce cas tenir compte de l'énergie électrostatique de liaison (termes de KEESOM et DEBYE).

L'énergie interne du mélange s'écrit donc :

$$W = W_L + W_R + W_E$$

$$\text{avec } W_L = - \frac{3}{8} \mathcal{N} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2) \frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)}$$

$$W_R = x_1 A_1 \left(\frac{V_{o1}}{V_1} \right)^{r_1} + x_2 A_2 \left(\frac{V_{o2}}{V_2} \right)^{r_2}$$

$$W_E = - \frac{\mathcal{N} x_1 \mu_1^2}{3\alpha_1} \frac{(\epsilon r - 1)(n^2 - 1)}{2\epsilon r + n^2} \quad (30)$$

$$\text{avec } \frac{4\pi \mathcal{N} \alpha_1}{3 V_{o1}} = \frac{n_1^{2-1}}{n_2^{2+2}}$$

α_1 représente la polarisabilité du liquide 1

La condition d'équilibre du mélange s'écrit encore ici :

$$\frac{\partial W}{\partial W_1} = \frac{\partial W}{\partial V_2} = \frac{\partial W}{\partial V} = 0$$

1) Détermination de r pour le liquide polaire pur.

On a toujours la relation :

$$\frac{1}{\beta_{o1}} = V_{o1} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial V^2} \right) \quad \text{avec } W = W_R + W_L + W_E$$

On en tire en utilisant la relation de Lorentz-Lorentz et les relations :

$$x_1 = N_1 V \quad x_2 = N_2 V \quad N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1$$

$$\frac{1}{N_2} \frac{\partial n^2}{\partial V_1} = \frac{1}{N_2} \frac{\partial n^2}{\partial V_2} = - \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3}$$

A l'aide de la relation d'Onsager(33) on déduit, en tenant compte des relations précédentes :

$$\frac{1}{N_1} \frac{\partial \epsilon_o}{\partial V_1} = \frac{1}{N_2} \frac{\partial \epsilon_o}{\partial V_2} = \frac{\epsilon_o}{3(2\epsilon_o^2 + n^4)} (2\epsilon_o^2 + n^4 + 4\epsilon_o^2 n^2 - \epsilon_o^2 n^4 - 2\epsilon_o)$$

Ces relations permettant de calculer $\frac{\partial W}{\partial V_1}$ et $\frac{\partial W}{\partial V_2}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial V_1} = & -r_1 A_1 \left(\frac{V_{o1}}{V_1^2} \right)^{r_1} + \frac{9 \Delta E_1 N_1 c^{\rho}}{8} \frac{(n^2-1)(n^2+1)}{(2n^2+1)(n^2+2)} \\ & - N_{o1} \frac{\mu_1^2}{9\alpha_1} \frac{(\epsilon-1)(n^2-1)(n^2+2)}{(2\epsilon+n^2)^2} \left[1 + \frac{\epsilon}{2\epsilon^2+n^4} \cdot \right. \\ & \left. \cdot (4\epsilon^2 + 4\epsilon n^2 + 2\epsilon + 4n^2 + n^4) \right] \end{aligned}$$

Posons :

$$F'_1 = \frac{(\epsilon-1)(n^2-1)(n^2+2)}{(2\epsilon+n^2)^2}$$

$$F'_2 = 1 + \frac{\epsilon}{2(\epsilon^2+n^4)} (4\epsilon^2+4\epsilon n^2 + 2\epsilon + 4n^2 + n^4)$$

$$F' = F'_1 \times F'_2$$

On dérive une seconde fois :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial V_1^2} = r_1(r_1+1) A_1 \frac{V_{o1}^{r_1}}{V_1^{r_1+2}} - \frac{9}{8} \Delta E \mathcal{N}_{O1}^2$$

$$\cdot \frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)^2(n^2+2)} \left[-\frac{8n^4+17n^2+4}{3(2n^2+1)} + n^2+1 \right]$$

$$- \frac{N_{o1} \mu_2^2}{9\alpha_1} \left(\frac{\partial F'}{\partial \epsilon} - \frac{\partial \epsilon}{\partial V_1} + \frac{\partial F'}{\partial n^2} - \frac{\partial n^2}{\partial V_1} \right)$$

$$\text{avec } \frac{\partial F'}{\partial \epsilon} = F'_2 \frac{\partial F'_1}{\partial \epsilon} + F'_1 \frac{\partial F'_2}{\partial \epsilon} \text{ et } \frac{\partial F'}{\partial n^2} = F'_2 \frac{\partial F'_1}{\partial n^2} + F'_1 \frac{\partial F'_2}{\partial n^2}$$

Soit en remplaçant les termes en $\frac{\partial \epsilon}{\partial V_1}$ et $\frac{\partial \mu^2}{\partial V_1}$ par leur

valeur :

$$\frac{\partial^2 W}{\partial V_1^2} = r_1(r_1+1) A_1 \left(\frac{V_{o1}}{V_1} \right)^{r_1} - \frac{9}{8} \Delta E_1 N_{o1}^2 \mathcal{N} \frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)}$$

$$\cdot \left[\frac{8n^4+17n^2+11}{3(2n^2+1)} + n^2+1 \right] - \frac{N_{o1}^2 \mathcal{N} \mu_1^2}{9 \alpha_1}$$

$$\cdot \left[\frac{\partial F'_1}{\partial \epsilon} F'_2 + \frac{\partial F'_2}{\partial \epsilon} F'_1 \right] \left[\frac{\epsilon(\epsilon-1)(4\epsilon n^2+2\epsilon+4n^2-n^4)}{2\epsilon^2+n^4} \right]$$

$$- \frac{N_{o1} \mathcal{N} \mu_1^2}{9 \alpha_1} \left[\frac{\partial F'_1}{\partial n^2} F'_2 + \frac{\partial F'_2}{\partial n^2} F'_1 \right] \left[(n^2-1)(n^2+2) \right]$$

$$\text{Si nous posons } F'' = \left[\frac{\partial F'_1}{\partial \epsilon} F'_2 + \frac{\partial F'_2}{\partial \epsilon} F'_1 \right] \left[\frac{\epsilon(\epsilon-1)(4\epsilon n^2 + 2\epsilon + 4n^2 + n^4)}{2\epsilon + n^4} \right] \\ + \left[\frac{\partial F'_1}{\partial n^2} F'_2 + \frac{\partial F'_2}{\partial n^2} F'_1 \right] \left[(n^2-1)(n^2+2) \right] \\ \text{et } \zeta(n^2) = \frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)^2(n^2+2)} \left[\frac{8n^4 + 17n^2 + 11}{3(2n^2+1)} + n^2 + 1 \right]$$

on obtient alors :

$$\frac{\partial^2 N}{\partial V_1^2} = r_1(r_1+1)A_1 \left(\frac{V_{01}}{V_1^2} \right)^{r_1} - \frac{3}{8} \mathcal{N}_{01} \Delta E_1 \zeta_{01} \\ - \frac{\mathcal{N}_{01} \mu_1^2}{9\alpha} F''_{01}$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial V_1^2} = \frac{1}{\beta_{01} V_{01}}$$

Par ailleurs la condition d'équilibre du mélange :

$$\frac{\partial W}{\partial V_1} = \frac{\partial W}{\partial V_2} = \frac{\partial W}{\partial V} = 0$$

devient pour le corps polaire pur :

$$\frac{A_1 r_1}{V_{01}} = N_{01} Y_{01} \Delta E_1 + \frac{N_{01} \mu_1^2 Z_{01}}{\alpha_1}$$

$$\text{avec } Y = \frac{9}{8} \mathcal{N} \frac{n^2-1)^2(n^2+1)}{(2n^2+1)^2(n^2+2)}$$

$$Z = \mathcal{N} \frac{(n^2-1)(n^2+2)(\epsilon^2-1)}{9(2\epsilon^2+n^4)}$$

$$\text{En remplaçant } \frac{A_1 r_1}{V_{01}} \text{ par son expression dans } \frac{\partial^2 W_1}{\partial V_1^2} \text{ on}$$

obtient alors :

$$(r_1+1)(Y_{01}\Delta E_1 + \frac{\mu_1 Z_{01}}{\alpha_1}) = \frac{3}{8} \mathcal{N} \Delta E \zeta_{01} + \frac{\mathcal{M} \mu_1^2 F''_{01}}{9\alpha} + \frac{V_{01}}{\beta_{01}}$$

On peut ainsi déterminer l'exposant r_1 , de l'énergie de répulsion de LENNARD-JONES pour le corps polaire pur connaissant n_1 , ε_1 , μ_1 , β_{01}

Remarquons au passage que si on fait $\varepsilon_1 = n_1^2$ et $n_1 = 0$, on retrouve la formule utilisée pour calculer $\frac{1}{\beta_{01}}$ dans le corps non polaire.

2°) Détermination du volume d'excès :

Dans le cas du corps non polaire on avait trouvé :

$$\frac{1}{\beta_{02}} = \frac{r_2(r_2 - \phi_{02})A_2}{V_{02}} \quad \text{avec } \phi_{02} = \phi(n_0^2)$$

Posons que pour le corps polaire on aura une expression du même type :

$$\frac{1}{\beta_{01}} = r_1 \frac{(r_1 - \phi_{01})A_1}{V_{01}}$$

et cherchons la fonction : $\phi_{01} = \phi(n_{01}^2, \varepsilon_{01}, \mu_1^2)$

qui remplit la condition précédente.

Dans le cas du corps polaire, on a vu que :

$$\frac{A_1 r_1}{V_{01}} = \frac{1}{V_{01}} (Y_{01} \Delta E_1 + \frac{\mu_1^2 Z_{01}}{\alpha})$$

On en tire donc :

$$\frac{1}{\beta_{01}} = \frac{(r_2 - \phi_{01})}{V_{01}} (Y_{01} \Delta E_1 + \frac{\mu_1^2 Z_{01}}{\alpha})$$

$$\text{soit } \phi_{01} = r_1 - \frac{V_{01}}{\beta_{01}} \frac{1}{Y_{01} \Delta E_1 + \frac{\mu_1^2 Z_{01}}{\alpha}}$$

Les équations permettant de calculer les volumes d'excès deviennent alors :

$$\begin{aligned} \frac{(r_1+1)}{r_1-\phi_{01}} \frac{\Delta V_1}{\beta_{01}} - Y_{01} \Delta E_1 - \frac{\mu_1^2 Z_{01}}{\alpha_1} = \\ = \frac{V_{01} x_1 \frac{\mu_1^2 Z_{01}}{\alpha_1} + Y V_{01} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2)}{x_1 (V_{01} + \Delta V_1) + x_2 (V_{02} + \Delta V_2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{r_2+1}{r_2-\phi_{02}} \frac{\Delta V_2}{\beta_{02}} - Y_{02} \Delta E_2 = \\ = \frac{V_{02} x_2 \frac{\mu_1^2 Z_{01}}{\alpha} + Y V_{02} (x_1 \Delta E_1 + x_2 \Delta E_2)}{x_1 (V_{01} + \Delta V_1) + x_2 (V_{02} + \Delta V_2)} \end{aligned}$$

3°) Détermination de ΔE :

Le cas de ΔE , énergie de transition pour un corps non polaire a déjà été étudié en assimilant l'énergie molaire de vaporisation à l'énergie de dispersion de London. Pour ΔE_1 , nous reprendrons la même approximation, mais en posant cette fois :

$$U = L - RT = W_L + W_E$$

$$\text{soit } U = -\frac{3}{8} \Delta E_1 \frac{(n^2-1)^2}{(2n^2+1)(n^2+2)} - \frac{\mu_1^2}{3\alpha_1} \frac{(\epsilon_r-1)(n^2-1)}{2\epsilon_r^2 + n^2}$$

La validité de cette approximation a été étudiée par différents auteurs. Dans les cas étudiés par P. de MONTGOLFIER (29) la concordance était excellente entre le calcul de ΔE par l'énergie de vaporisation et les valeurs expérimentales que l'on possède pour certains corps polaires.

4°) Calcul de β :

$$\text{Le calcul de : } \frac{1}{\beta} = V \left(\frac{\partial^2 W}{\partial V^2} \right)$$

nécessite la connaissance de $\frac{\partial V}{\partial V_1}$ et $\frac{\partial V}{\partial V_2}$

Leur calcul a déjà été fait dans le chapitre précédent. L'équilibre du mélange correspond cette fois à :

$$A_1 r_1 \frac{V_{o1}^{r_1}}{V_1^{r_1+1}} - \frac{N_{o2} \mu_2^2 \mathcal{N}}{9\alpha} F' = A_2 r_2 \frac{V_{o2}}{V_2^{r_2+2}} = K$$

La dérivation de ces quantités, nous conduit à la même expression que dans le cas des mélanges de liquides non polaires pour

$$\frac{\partial V}{\partial V_1} \text{ et } \frac{\partial V}{\partial V_2}$$

ce qui conduit à :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{K}{D} - \frac{3}{8} \frac{\mathcal{N}}{V} \Delta E. \zeta + \frac{\mu_1^2}{9 \alpha_1 V_{o1}} F''_{o1}$$

Vérifications expérimentales :

Nous avons appliqué cette théorie aux mélanges suivants :

- hexane - chloroforme
- heptane - chloroforme
- cyclohexane - chloroforme
- heptane - pyridine
- tétrachlorure de carbone - pyridine

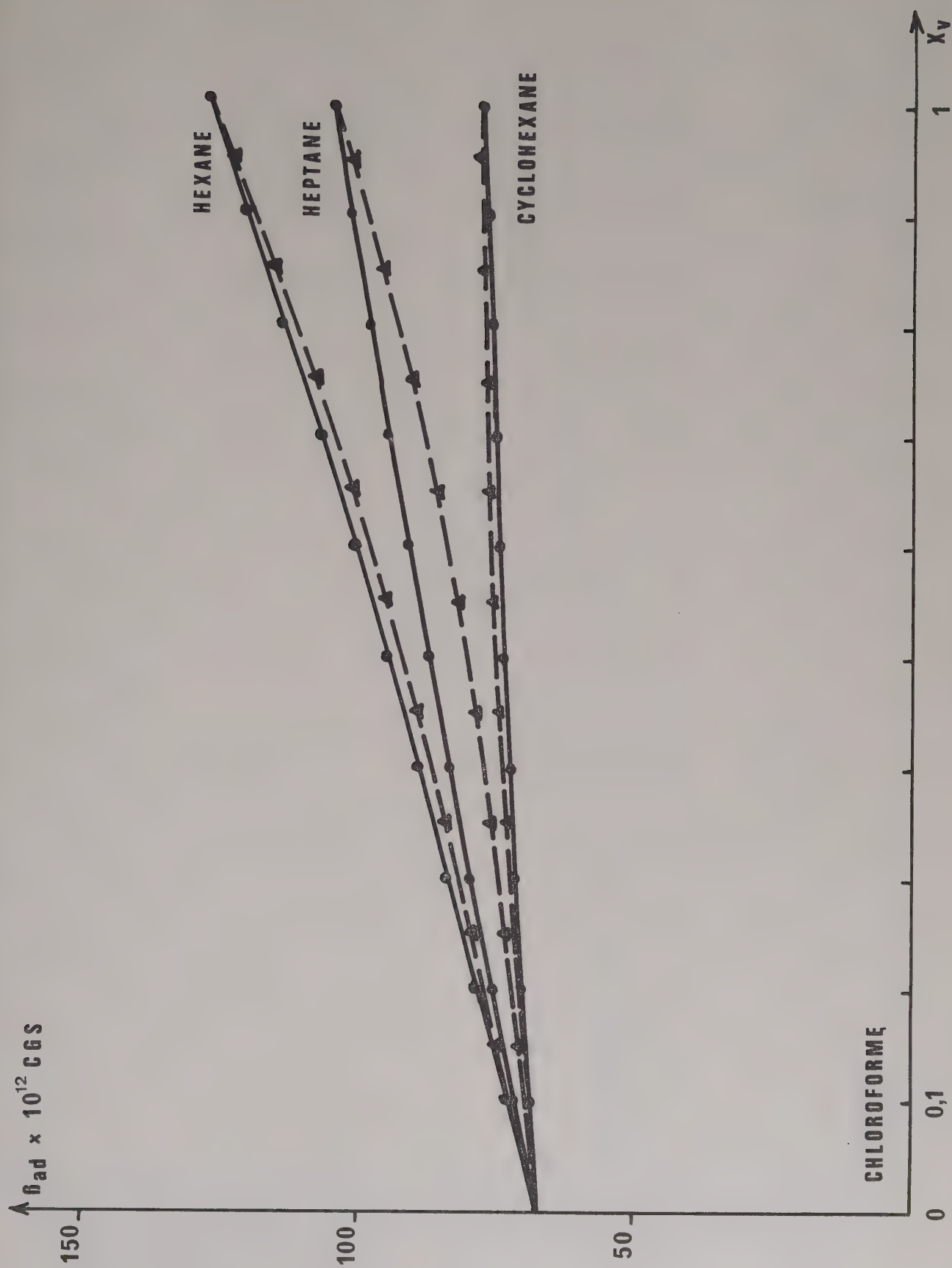


Fig . 31

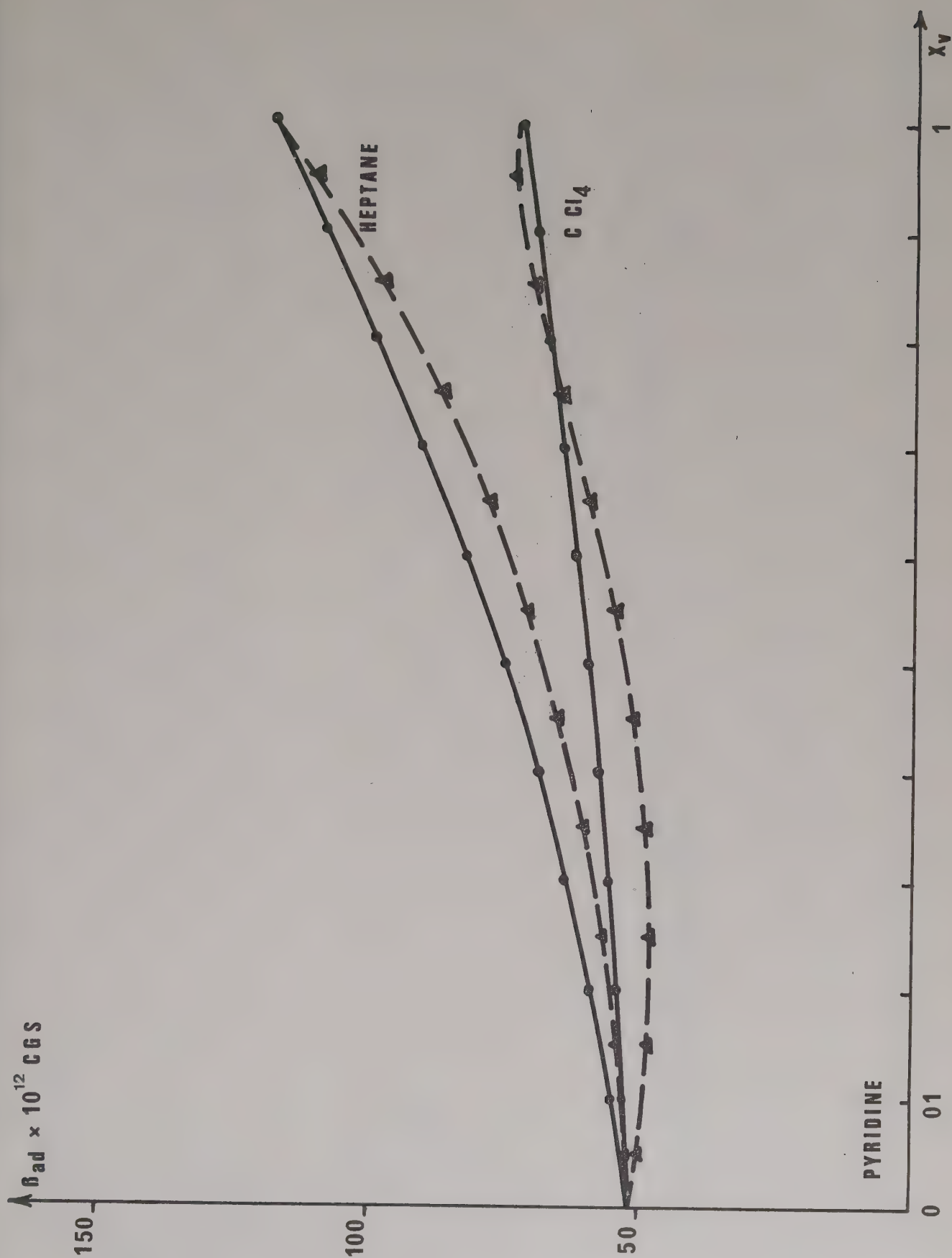


Fig. 32

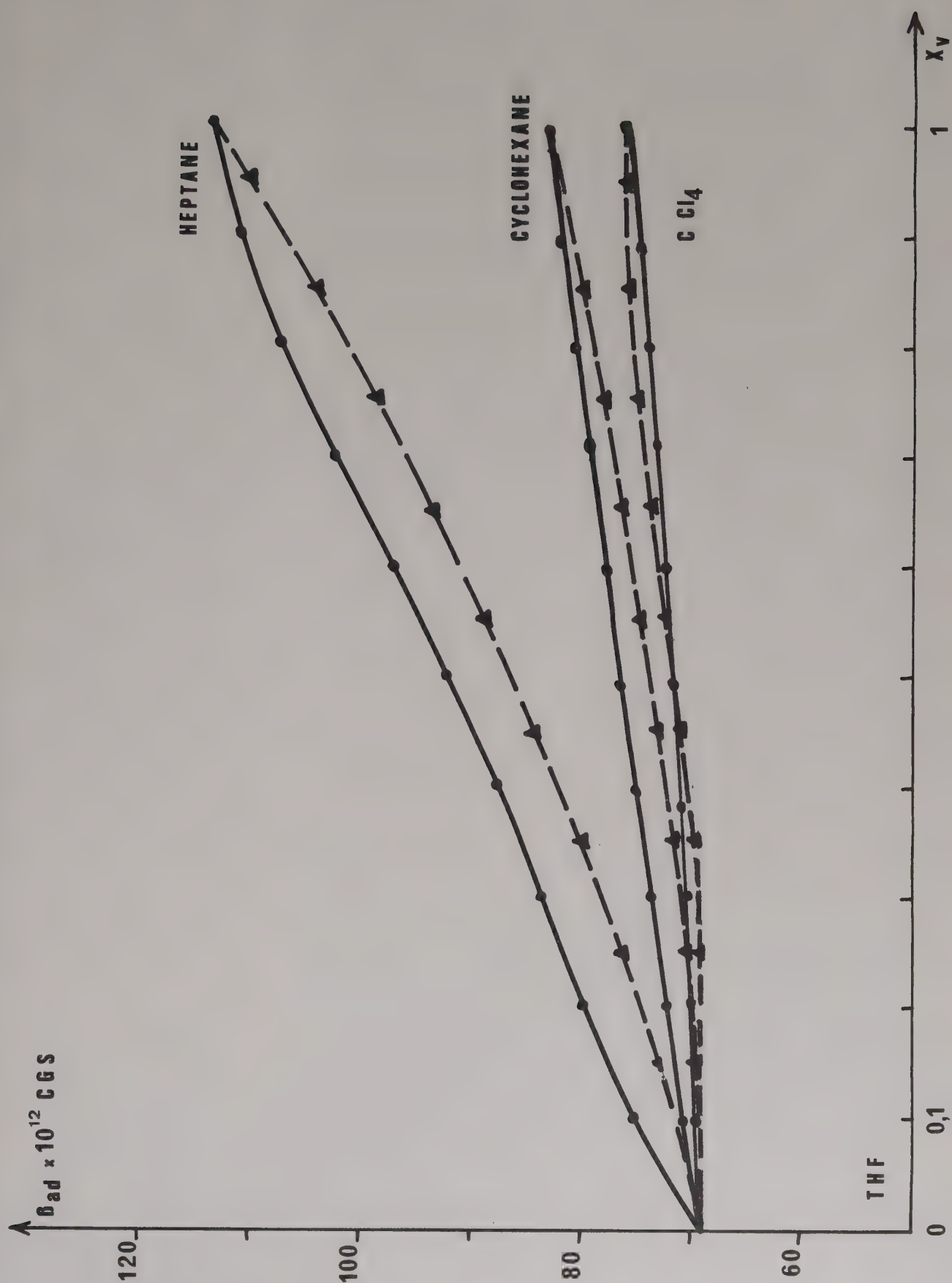


Fig. 33

heptane - tétrahydrofuranne

cyclohexane - tétrahydrofuranne

tétrachlorure de carbone - tétrahydrofuranne

Les résultats des mesures sont regroupés sur les figures (31) à (33).

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les différentes valeurs numériques qui nous ont permis de faire le calcul de β_{ad} .

	V_{oi} (cm ³)	ΔE_i (eV) calculé	r_i calcul.	μ_i^2 (D ²) mesuré	ϵ_i mes.	$\beta_{is} 10^{12}$ (C.G.S.) mes.	$\beta_{ad} 10^{12}$ (C.G.S.) mes.	C_{pi} (J/gM) (35)
hexane	130,70	18,95	3.33			154.5	127	195
heptane	146,56	21.90	3.44			137	108	223.2
cyclohex.	108.1	16.32	3.53			107	79	156.5
C Cl ₄	96.49	14.24	3.41			103	73.5	131.7
CH Cl ₃	80.1	12.91	3.30	1.52	4.80	99.4	69	116.3
pyridine	80,7	17,6	2.90	5.29	13.1	68	48.6	171.2
T.H.F.	81.1	15.14	3.30	3.08	7.33	92.5	67.8	156.4

Dans l'ensemble, l'accord entre le calcul et l'expérience est assez satisfaisant. Nous devons tenir compte de l'imprécision sur la détermination de l'énergie de transition ΔE dont la valeur n'est pas déterminée de manière rigoureuse. Néanmoins, dans les autres cas, il semble bien qu'on puisse considérer que la théorie proposée représente bien en première approximation le comportement d'un mélange binaire de liquides soumis à une compression adiabatique.

CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons abordé l'étude des mélanges binaires de liquides par deux voies différentes. Tout d'abord nous avons créé et matérialisé un modèle simple, le milieu feuilleté qui s'était avéré riche d'enseignement pour les mélanges hétérogènes tels que des grains solides baignant dans un liquide. Nous avons pu constater que les résultats obtenus par ce modèle très simple à exploiter s'appliquaient encore dans certains mélanges de liquides à condition de faire tendre les dimensions géométriques du modèle vers zéro. Les mélanges de liquides dont le comportement ultrasonore peut être ainsi étudié sont ceux dont la compressibilité est une fonction linéaire au deuxième ordre près de la concentration volumique. Cependant on ne peut espérer par un modèle aussi simple rendre compte de tous les phénomènes observés lors du mélange de deux liquides. Nous avons donc repris cette étude à l'aide des théories existantes de l'énergie interne d'un mélange homogène.

Nous avons pu montrer que la célérité ultrasonore et par voie de conséquence, la compressibilité adiabatique d'un mélange est une grandeur déterminée avec précision aussi bien pour un mélange que pour un corps pur et nous pouvons ainsi compléter les fiches de renseignements physiques sur l'état thermodynamique d'un système binaire. La théorie que nous proposons pour rendre compte des variations de célérité et de compressibilité adiabatique d'un mélange rend bien compte de l'allure générale des phénomènes, mais ne peut pas prétendre à un accord quantitatif

meilleur que 5 à 8 % près. En effet il est difficile de rendre compte des phénomènes exacts sans disposer d'une expression valable de l'énergie du système. A cet égard, on peut considérer que la contribution énergétique des forces de LONDON, KEESOM et DEBYE est relativement bien établie bien que le terme de dispersion de LONDON soit peu aisé à employer du fait de l'incertitude sur ΔE , qui en l'état actuel des recherches n'est pas bien connu pour tous les corps purs. Par contre la forme mathématique du terme de répulsion est beaucoup plus arbitraire, la forme de LENNARD-JONES que nous avons utilisé étant au départ obtenu par une simple commodité de calcul. Nous avons pu proposer une amélioration du calcul de l'exposant de LENNARD-JONES qui rend déjà mieux compte de la variation quantitative de la compressibilité. Il est certain que l'accord quantitatif avec l'expérience constitue pour ce terme de répulsion une épreuve de validité particulièrement sévère, puisque ce terme intervient par lui-même par sa dérivée première et par sa dérivée seconde. Les travaux précédents de P. BOULE et P. de MONTGOLFIER avaient montré que l'on avait un bon accord en utilisant l'énergie et sa dérivée première. Nous avons montré qu'en utilisant l'énergie et ses dérivées première et seconde on arrivait à un accord satisfaisant dans le cas de mélanges liquides non polaires et non auto-associés, à un accord qualitatif dans le cas des mélanges de liquides polaires non polaires.

Il faut s'attendre à ce que dans le cas plus complexe de liquides polaires et auto-associés le choix du terme répulsif soit à revoir. Certains auteurs travaillent actuellement sur ces problèmes et commencent à proposer des expressions mathématiques de l'énergie de répulsion qui permettront probablement d'aller plus loin dans l'étude des coefficients de compressibilité et de leurs variations.

Nous pensons que nos études peuvent être poursuivies dans cette voie et permettre une meilleure approche de l'expression des termes répulsifs de l'énergie de cohésion d'un mélange de liquides.

A N N E X E S

I

Programme FORTRAN IV de calcul de

βad des mélanges de deux liquides non polaires et non auto-associés.

```
// JOB
// FOR JPH
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
*IOCS(CARD,TYPewriter,DISK)
*EXTENDED PRECISION
*NONPROCESS PROGRAM
  REAL NI,NII,N
  DIMENSION R(2),P(50)
  READ(2,104)M
104 FORMAT(12)
  DO 6 K=1,M
    READ(2,100)NP,R(1),R(2),BI,BII,EI,EII
    WRITE(1,100)NP,R(1),R(2),BI,BII,EI,EII
    READ(2,101)NI,NII,VI,VII,BAI,BAII,CP
    WRITE(1,101)NI,NII,VI,VII,BAI,BAII,CP
100 FORMAT(13,6F6.3)
101 FORMAT(2F8.5,2F8.3,2F6.3,F7.4)
    C=0.96476
    CORI=-1.+(14.*NI*NI+26.*NI+14.)/3./(NI+1.)/(NI+NI+1.)
    CORII=-1.+(14.*NII*NII+26.*NII+14.)/3./(NII+1.)/(NII+NII+1.)
    YI=112.5*(NI-1.)*(NI-1.)*(NI+1.)/(NI+NI+1.)/(NI+NI+1.)/(NI+2.)
    YII=112.5*(NII-1.)*(NII-1.)*(NII+1.)/(NII+NII+1.)/(NII+NII+1.)/
1(NII+2.)
    DI=100.*(NI-1.)*(NI-1.)*(14.*NI*NI+26.*NI+14.)/(NI+2.)/(2.*NI+1.
1)**3
    DII=100.*(NII-1.)*(NII-1.)*(14.*NII*NII+26.*NII+14.)/(NII+2.)/
1(2.*NII+1.))**3
    AI=1./BI+3.*C*EI*DI/8./VI
    AII=1./BII+3.*C*EII*DII/8./VII
    AIII=AII/(R(2)+1.)
    GI=BI/BAI
    GII=BII/BAII
```



```

      WRITE(1,30)
30  FORMAT(5X,'X',10X,'DVT',3X,'DVI',3X,'DVII',3X,'BISO',8X,
1  'BAD',3X,'GAMA',8X,'TV',10X,'VI',10X,'W')
      WRITE(1,32)BI,BAI,GI,AI
32  FORMAT('  ',45X,3E12.5,24X,E12.5)
      DO5 I=1,NP
      J=3*I-2
      READ(2,200)P(J),P(J+1),P(J+2)
200  FORMAT(F7.5,F6.3,F8.5)
      X=P(J)
      DV=P(J+1)
      N=P(J+2)
      Y=112.5*(I-1.)*(N-1.)*(N+1.)/(N+N+1.)/(N+N+1.)/(N+2.)
      EO=X*EI+(1.-X)*EII
      J=100.*(N-1)*(N-1)*(14.*N*N+26.*N+14.)/(N+2.)/(2.*N+1.)*3
      TV=1./(1.+VII/VI*(1./X-1.))
      Q=VI/VII*(R(2)+1.)/(R(1)+1.)*(R(1)-CORI)/(R(2)-CORII)*BI/BII
      S=C*BI*(R(1)-CORI)/(R(1)+1.)*(YI*EI-YII*EII*VI/VII)
      U=2.*(R(2)+1.)*(X*Q+1.-X)/BII/(R(2)-CORII)
      Z=(R(2)+1.)*(X*VI+(1.-X)*VII+X*S)/BII/(R(2)-CORII)-YII*EII*C*
1  (X*Q+1.-X)
      W=VII*C*EO*Y-C*EII*YII*(X*VI+(1.-X)*VII+X*S)
      IF(Z)3,3,4
3  DVII=(-Z-SQRT(Z*Z-2.*U*W))/J
      GOTO7
4  DVII=(-Z+SQRT(Z*Z-2.*U*W))/J
7  DVI=Q*DVII+S
      VIC=VI+DVI
      VIIC=VII+DVII
      V=X*VIC+(1.-X)*VIIC
      DVT=V-X*VI-(1.-X)*VII
      TVC=1./(1.+VIIC/VIC*(1./X-1.))
      RVI=(VI/(VI+DVI))*R(1)+1.
      RVII=(VII/(VII+DVII))*R(2)+1.
      RVI=RVI*AI/(R(1)+1.)
      RVII=RVII*AI/(R(2)+1.)
      DEN=V/(X*VIC/(R(1)+1.)+(1.-X)*VIIC/(R(2)+1.))
      E=DEN*DEN*(X*EI/(R(1)+1.)/(R(1)+1.)+(1.-X)*EII/(R(2)+1.)*2)
      B=DEN*(X*RVI+(1.-X)*RVII)-3.*C*E*D/8./V
      W=3.*C*E*D/8./V
      GAI=((1.-X)+X*CP)/((1.-X)/GI+X*CP/GI)
      BI=DEN*(X*RVI+(1.-X)*RVII)
      BAD=B/GAI
      WRITE(1,30)X,DVT,DVI,DVII,B,BAD,GAI,TV,VI,W
30  FORMAT(10E12.5)
5  CONTINUE
      AI=AI/(R(1)+1.)
      WRITE(1,31)BI,BAI,GI,AI
31  FORMAT('  ',45X,3E12.5,12X,E12.5)
6  CONTINUE
      CALL EXIT
      END

```


II

Tableau des valeurs de K (page 63) pour quelques mélanges

X = concentration molaire (calculée à partir de X_v)

QI = Valeur de K calculée à partir des caractéristiques du corps 1

QII = Valeur de K calculée à partir des caractéristiques du corps 2

	X			QI		QII	
	2						
Hexane	0.11020E	00-	0.51331E	00	0.49845E	00	
	0.25400E	00-	0.49017E	00	0.48183E	00	
	0.37985E	00-	0.47214E	00	0.46835E	00	
	0.51365E	00-	0.45433E	00	0.45507E	00	
	0.64300E	00-	0.43926E	00	0.44389E	00	
	0.76080E	00-	0.42666E	00	0.43410E	00	
	0.83100E	00-	0.41956E	00	0.42865E	00	
	1		0.40529E	00			
Cyclohexane							
	X			QI		QII	
	2						
Heptane	0.12945E	00-	0.50248E	00	0.49557E	00	
	0.27003E	00	0.48320E	00	0.48020E	00	
	0.34072E	00-	0.47515E	00	0.47390E	00	
	0.42368E	00	0.46604E	00	0.46607E	00	
	0.51345E	00	0.45728E	00	0.45909E	00	
	0.59585E	00	0.45054E	00	0.45429E	00	
	0.78646E	00	0.43652E	00	0.44284E	00	
	1		0.42472E	00			
Cyclohexane							
	X			QI		QII	
	2						
Octane	0.94060E-01	0.50692E	00	0.50072E	00		
	0.17945E	00	0.49557E	00	0.49147E	00	
	0.28031E	00	0.48460E	00	0.48249E	00	
	0.40347E	00	0.47246E	00	0.47250E	00	
	0.52600E	00	0.46301E	00	0.46409E	00	
	0.67147E	00	0.45321E	00	0.45555E	00	
	0.81569E	00	0.44530E	00	0.44996E	00	
	1		0.43756E	00			
Cyclohexane							
	X			QI		QII	
	2						
C Cl ₄	0.99600E-01	0.51523E	00	0.50738E	00		
	0.19980E	00	0.51912E	00	0.51168E	00	
	0.29940E	00	0.52305E	00	0.51599E	00	
	0.40030E	00	0.52779E	00	0.52120E	00	
	0.50200E	00	0.53268E	00	0.52660E	00	
	0.59970E	00	0.53716E	00	0.53155E	00	
	0.69880E	00	0.54223E	00	0.53715E	00	
	0.80040E	00	0.54762E	00	0.54313E	00	
	0.90040E	00	0.55330E	00	0.54943E	00	
	1		0.55918E	00			
Cyclohexane							

III

Programme FORTRAN de calcul
de β_{ad} des mélanges de deux liquides,
dont l'un est polaire (corps 1) et l'autre apolaire (corps 2).

```
// JOB
// FOR JPA 11
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
*EXTENDED PRECISION
*IOCS(CARD,TYPEWRITER,DISK)
*NON PROCESS PROGRAM
      REAL NI,NI1,N
      DIMENSION R(2),P(50)
      READ(2,104)N
104  FORMAT(I2)
      DO 6 K=1,N
      READ(2,100)NP,R(2),BI,BII,EI,EII,EPI,UM
100  FORMAT(I3,3F6.3,2F7.3,2F7.3)
      READ(2,101)NI,NI1,VI,VII,BAI,BAII,CP
101  FORMAT(2F8.5,2F8.3,2F6.3,F7.4)
      WRITE(1,102)NP,R(2),BI,BII,EI,EII,EPI,UM
102  FORMAT(I3,' R(2)=',F6.3,' BISO=',2F6.3,' EI=',F6.3,' EII=',
1F6.3,' EPS=',F7.3,' MU2=',F7.3)
      WRITE(1,103)NI,NI1,VI,VII,BAI,BAII,CP
103  FORMAT(' NI2=',2F8.5,' V=',2F8.3,' BAD=',2F6.3,' CP1/CP2=',F7.4)
      C=.93473
      PI=3.14159
      AV=6.023
      AL=3.*VI*(NI-1.)/4./PI/(NI+2.)/AV
      L0=AV*(NI-1.)*(NI+2.)*(EPI*EPI-1.)/3./(2.*EPI*EPI+NI*NI)
      F1=(EPI-1.)*(NI-1.)*(NI+2.)/(2.*EPI+NI)/(2.*EPI+NI)
      F2=1.+EPI*(4.*EPI*EPI +4.*NI*EPI+2.*EPI+4.*NI+NI*NI)/(2.*EPI
1+EPI+NI*NI)
      F1E=(NI-1.)*(NI+2.)*(NI-2.*EPI+4.)/(2.*EPI+NI)**3
      F1N=(EPI-1.)*(4.*EPI*NI+2.*EPI-NI+4.)/(2.*EPI+NI)**3
      F2E=(2.*EPI*EPI*(4.*EPI*EPI-4.*NI-NI*NI)+NI*NI*(12.*EPI*EPI
1+8.*EPI*NI+4.*EPI+4.*EPI+4.*NI+NI*NI))/(2.*EPI*EPI+NI*NI)**2
      F2N=4.*EPI*(EPI+1.)*(2.*EPI*EPI-EPI*NI-NI*NI)/(2.*EPI*EPI
1+NI*NI)**2
```



```

F11=(F1E*F2+F1*F2E)*EPI*(EPI-1.)*(4.*NI*EPI-NI*NI+4.*NI+2.*EPI)/
1(2.*EPI*EPI+NI*NI)+(F1H*F2+F1*F2H)*(NI-1.)*(NI+2.)
COR11=-1.+(14.*N11      *N11+26.*N11+14.)/3./(N11+1.)/(N11+N11+1.)
Y1=112.5*(NI-1.)*(NI-1.)*(NI+1.)/(NI+NI+1.)/(NI+NI+1.)/(NI+2.)
Y11=112.5*(N11-1.)*(N11-1.)*(N11+1.)/(N11+N11+1.)/(N11+N11+1.)/
1(N11+2.)
D1=100.*(NI-1.)*(NI-1.)*(14.*NI*NI+26.*NI+14.)/(NI+2.)/(2.*NI+1.
1)**3
D11=100.*(N11-1.)*(N11-1.)*(14.*N11*N11+26.*N11+14.)/(N11+2.)/
1(2.*N11+1.))**3
R(1)=-1.+(112.5*E1*C*(NI-1.)*(NI-1.)*(NI+1.)/(NI+2.)/(2.*NI+1.)/
1(2.*NI+1.)*(1.+(3.*NI*NI+17.*NI+11.)/3.)/(2.*NI+1.)/(NI+1.))+
2AV*UM*F11/27./AL+VI/BI)/(UM*Z0/AL+Y1*E1*C)
COR1=R(1)-VI/BI/(UM*Z0/AL+Y1*E1*C)
A1=1./BI+3.*C*E1*D1/3./VI+UM*AV*F11/27./AL/VI
A11=1./B11+3.*C*E11*D11/3./V11
A111=A11/(R(2)+1.)
G1=BI/BA1
G11=B11/BA11
WRITE(1,150)AL,Z0,F1,F2,F11,R(1)
150 FORMAT(' ALPHA=',F8.5,' L0=',F7.5,' F1=',F12.5,' F2=',F12.5,
1' F11=',F12.5,' R(1)=',F6.3)
WRITE(1,105)COR1,COR11
105 FORMAT(' COR1=',F7.4,' COR11=',F7.4)
WRITE(1,90)
90 FORMAT (5X,'K',10X,'DVT',9X,'DVI',9X,'DVII',9X,'BISO',8X,
1'BAD',9X,'GAMA',8X,'TV',10X,'Q1',10X,'Q11')
WRITE(1,92)B11,BA11,G11,A111
92 FORMAT(' 2',45X,3E12.5,24X,E12.5)
DO 5 I=1,NP
J=3*I-2
2 READ(2,200)P(J),P(J+1),P(J+2)
200 FORMAT(F7.5,F8.5,F9.5)
XV=P(J)
N=P(J+1)
EP=P(J+2)
X=XV*V11/(XV*V11+(1.-XV)*VI)
Y=112.5*(N-1.)      *(N-1.)*(N+1.)/(N+N+1.)/(N+N+1.)/(N+2.)
ZS=AV*(N-1.)*(N+2.)*(EP*EP-1.)/J./(2.*EP*EP+N*N)
E=X*E1+(1.-X)*E11
D=100.*(N-1.)*(N-1.)*(14.*N*N+26.*N+14.)/(N+2.)/(2.*N+1.))**3
TV=1./(1.+V11/VI*(1./X-1.))
Q=VI/V11*(R(2)+1.)/(R(1)+1.)*(R(1)-COR1)/(R(2)-COR11)*BI/B11
S=C*VI*(R(1)-COR1)/(R(1)+1.)*(Y1*E1-Y11*E11*VI/V11+UM*Z0/AL)
U=2.*(R(2)+1.)*(X*Q+1.-X)/B11/(R(2)-COR11)
Z=(R(2)+1.)*(X*VI+(1.-X)*V11+X*S)/B11/(R(2)
1-COR11)-Y11*E11*C*(X*Q+1.-X)
V=V11*(C*E*Y+ZS*X*UM/AL)-C*E11*Y11*(X*VI+(1.-X)*V11+X*S)
IF(Z)3,3,4
3 DV11=(-Z-SQRT(Z*Z-2.*U*W))/U
GOTO7

```



```

4  DVII=(-Z+SQRT(Z*Z-2.*U*W))/U
7  DVI=Q*DVII+S
   VIC=VI+DVI
   VIIC=VII+DVII
   V=X*VIC+(1.-X)*VIIC
   DVT=V-X*VI-(1.-X)*VII
   TVC=1./(1.+VIIC/VIC*(1./X-1.))
   RVI=(VI/(VI+DVI))**(R(1)+1.)
   RVI=RVI*AI/(R(1)+1.)
   RVII=(VII/(VII+DVII))**(R(2)+1.)
   RVII=RVII*AI/(R(2)+1.)
   DEN=V/(X*VIC/(R(1)+1.)+(1.-X)*VIIC/(R(2)+1.))
   E=DEN*DEN*(X*EI/(R(1)+1.)/(R(1)+1.)+(1.-X)*EII/(R(2)+1.))**2)
   FS1=(EP-1.)*(N-1.)*(N+2.)/(2.*EP+N)/(2.*EP+N)
   FS2=1.+EP*(4.*EP*EP+4.*N*EP+2.*EP+4.*N+N*N)/(2.*EP*EP+N*N)
   FS1E=(N-1.)*(N+2.)*(N-2.*EP+4.)/(2.*EP+N)**3
   FS1N=(EP-1.)*(4.*EP*N+2.*EP-N+4.)/(2.*EP+N)**3
   FS2E=(2.*EP*EP*(4.*EP*EP-4.*N-N*N)+N*N*(12.*EP*EP+8.*EP*N+
14.*EP+4.*N+N*N))/(2.*EP*EP+N*N)**2
   FS2N=4.*EP*(EP+1.)*(2.*EP*EP-EP*N-N*N)/(2.*EP*EP+N*N)**2
   FIIS=(FS1E*FS2+FS1*FS2E)*EP*(EP-1.)*(4.*N*EP-N*N+4.*N+2.*EP)/
1(2.*EP*EP+N*N)+(FS1N*FS2+FS1*FS2N)*(N-1.)*(N+2.)
   DVIV=VI*DEN/V/(R(1)+1.)
   B=DEN*(X*RVI+(1.-X)*RVII)-3.*C*E*D/8./V-UM*AV*FIIS/27./AL/V*
1DVIV*DVIV
   B=1./B
   GAM=((1.-X)+X*CP)/((1.-X)/GII+X*CP/GI)
   BAD=B/GAM
   WRITE(1,80)X,DVT,DVI,DVII,B,BAD,GAM,TV,RVI,RVII
80  FORMAT(10E12.5)
   5  CONTINUE
   AI=AI/(R(1)+1.)
   WRITE(1,91)BI,BAI,GI,AI
91  FORMAT('  1',45X,3E12.5,12X,E12.5,/)
   6  CONTINUE
   CALL EXIT
   END

```


BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M.L. GAULARD Thèse Nancy 1961
- 2 - J.C. LOWENSTEIN Thèse Nancy 1964
- 3 - C. KITTEL Introduction to solid State Physics
J. Wiley, N.Y. 1953
- 4 - M.L. GAULARD et J.P. HERBEUVAL
Comptes rendus Acad. Sci. série B, 1967, 265, 628
- 5 - J.P. HERBEUVAL et M.L. GAULARD
Comptes rendus Acad. Sci. Série B, 1968, 267, 536
- 6 - B. JACOBSON Archiv för Kemi 1950, 2, 117
- 7 - W. SCHAAFS, Molekular Akustik. Springer Verlag, Berlin 1963
- 8 - P. BOULE Thèse, Nancy 1970
- 9 - P.J. FLORY, R.A. ORWALL et A. VRIJ
J. Am. chem. Soc. 1964, 86, 3507
- 10 - P.J. FLORY. J. Am. chem. Soc. 1965, 87, 1833
- 11 - P.J. FLORY et A. ABE .J. Am. chem. Soc. 1965, 87, 1838
- 12 - J. BARRIOL et P. BOULE. J. chimie. Physique, 1969, 66, 1385
- 13 - P. BOULE - Comptes rendus Acad. Sci. Série C 1968, 267, 1433
- 14 - R.J. FORT et W. MOORE - Trans Farad. Soc. 1955, 51, 323
- 15 - W. SCHAAFS Z Physik. 1939, 114, 251.
- 16 - W. SCHAAFS Z Physik, 1940, 115, 69
- 17 - W. SCHAAFS Z Physikalische Chemie, 1944, 194, 28
- 18 - R. RAO Indian. J. of Physics 1940, 14, 109
- 19 - J.L. GARNIER et C. GALZANES. Présentation de matériel par le C.N.R.S.
(Laboratoire d'Ultrasons Marseille)
Paris Mesucora 1967.
- 20 - M. BADER - Acustica, 1968, 20, 41
- 21 - Mme MORIAMEZ - J. Chim. Phys. 1964, 298
- 22 - G. SALVINI Comptes Rendus Acad. Sci. Série B, 1969, 268, 716
- 23 - G. SALVINI Comptes Rendus Acad. Sci. Série B, 1969, 269, 1.
- 24 - J. P. GROLIER Thèse, Clermont-Ferrand, 1970
- 25 - T.K. SASKENA et M. BADER - Acustica, 1968, 20, 244
- 26 - K. HERTZFELD et T. LITOWITZ - Absorption and dispersion of Ultrasonic
Waves . Acad. Press, N.Y. 1959
- 27 - W.P. MASON Physical Acoustics, Vol I, Part A, Vol III, Part A et B,
N.Y. Acad. Press, 1965

- 28 - B. LINDER, J. chim. Phys. 1961, 33, 168.
B.B. HOWARD, B. LINDER et M.T. EMERSON
J. de Physique 1963, 67, 2469
- 29 - P. de MONTGOLFIER Thèse Nancy, 1967
- 30 - J.O. HIRSCHFELDER, C. CURTIS, R.B. BYRD
Théorie of Gases and liquids, John Wiley, N.Y. 1954
- 31 - J. BARRIOL et P. de MONTGOLFIER
Comptes Rendus Acad. Sci. 1966, 262, 1638
- 32 - J. BARRIOL, P. BOULE , J.P. HERBEUVAL et M.L. GAULARD
J. chim. Phys. 1972, 1, 58
- 33 - J. BARRIOL - Les Moments Dipolaires, Gauthier-Villard, Paris, 1957
- 34 - C.F.J. BOTTCHER Théory of Electric Polarisation Elsevier, 1962
- 35 - LANDOLT-BORNSTEIN - Physikalische-chemische-Tabellon,
Springer Verlag Berlin, 1923
- 36 - V.I. VENDENEYEV et Coll. - Bond Energies and Ionisation Potentials
Edwards Arnold, London, 1962
- 37 - A.F.M. BARTON - J. of chim. Educ. 1971, 25, 114.
- 38 - P. SITARAMASWANY - J. Phys. Soc. Japan, 1967, 23, 1184
- 39 - M.V. KAULGULD et V.T. SASKENA - Acoustica, 1971, 25, 114.
- 40 - S. RAO et B. RAMADRANDRA RAO - Indian J. of pure and appl. Physics
1965, 3, 207.
- 41 - C. BALANDRANDRAN, J. Ind. Instr. Sci. 1956, 38A, 10
- 42 - F. KUCZERA Proceed of Vibrational Problems (Varsovie), 1965, 3, 317
- 43 - M.L. GAULARD et J.P. HERBEUVAL - Comptes rendus Acad. Sci. Série B
1974, 278, 267
- 44 - L.A.K. STAVELEY, K.R. HART, et W. TUPMAN - Discussions Farad. Soc.
1953, 15, 130.
- 45 - L.A.K. STAVELEY, K.R. HART et W. TUPMAN - Trans. Farad. Soc, 1955, 51, 323
- 46 - J. VAN de WALLE et C. MORIAMEZ - Comptes Rendus Acad. Sci. Paris
1964, 259, 1299
- 47 - J. VAN de WALLE Thèse Paris, 1973
- 48 - L. BERGMANN Der Ultraschall. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1954.
- 49 - J.E. PIERCY, Proceeding of the I E E E. 1965, 53, 1346.
- 50 - J.P. HERBEUVAL, M.L. GAULARD et P. BOULE - J. Chim. Phys. 1974

- 28 - B. LINDER, J. chim. Phys. 1961, 33, 168.
B.B. HOWARD, B. LINDER et M.T. EMERSON
J. de Physique 1963, 67, 2469
- 29 - P. de MONTGOLFIER Thèse Nancy, 1967
- 30 - J.O. HIRSCHFELDER, C. CURTIS, R.B. BYRD
Théorie of Gases and liquids, John Wiley, N.Y. 1954
- 31 - J. BARRIOL et P. de MONTGOLFIER
Comptes Rendus Acad. Sci. 1966, 262, 1638
- 32 - J. BARRIOL, P. BOULE, J.P. HERBEUVAL et M.L. GAULARD
J. chim. Phys. 1972, 1, 58
- 33 - J. BARRIOL - Les Moments Dipolaires, Gauthier-Villard, Paris, 1957
- 34 - C.F.J. BOTTCHER Théory of Electric Polarisation Elsevier, 1962
- 35 - LANDOLT-BORNSTEIN - Physikalische-chemische-Tabellon,
Springer Verlag Berlin, 1923
- 36 - V.I. VENDENEYEV et Coll. - Bond Energies and Ionisation Potentials
Edwards Arnold, London, 1962
- 37 - A.F.M. BARTON - J. of chim. Educ. 1971, 25, 114.
- 38 - P. SITARAMASWANY - J. Phys. Soc. Japan, 1967, 23, 1184
- 39 - M.V. KAULGULD et V.T. SASKENA - Acoustica, 1971, 25, 114.
- 40 - S. RAO et B. RAMADRANDRA RAO - Indian J. of pure and appl. Physics
1965, 3, 207.
- 41 - C. BALANDRANDRAN, J. Ind. Instr. Sci. 1956, 38A, 10
- 42 - F. KUCZERA Proceed of Vibrational Problems (Varsovie), 1965, 3, 317
- 43 - M.L. GAULARD et J.P. HERBEUVAL - Comptes rendus Acad. Sci. Série B
1974, 278, 267
- 44 - L.A.K. STAVELEY, K.R. HART, et W. TUPMAN - Discussions Farad. Soc.
1953, 15, 130.
- 45 - L.A.K. STAVELEY, K.R. HART et W. TUPMAN - Trans. Farad. Soc, 1955, 51, 323
- 46 - J. VAN de WALLE et C. MORIAMEZ - Comptes Rendus Acad. Sci. Paris
1964, 259, 1299
- 47 - J. VAN de WALLE Thèse Paris, 1973
- 48 - L. BERGMANN Der Ultraschall. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1954.
- 49 - J.E. PIERCY, Proceeding of the I E E E. 1965, 53, 1346.
- 50 - J.P. HERBEUVAL, M.L. GAULARD et P. BOULE - J. Chim. Phys. 1974

NOM DE L'ETUDIANT : HERBEUVAL Jean Pierre

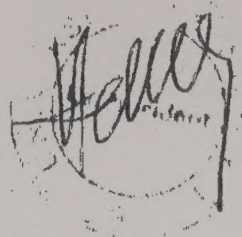
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 30 Avril 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

